[illegible]

[illegible]

ANALYTICA CHIMICA ACTA

RECEIVED JUN 2[illegible] 1948

INTERNATIONAL JOURNAL DEALING WITH EVERY B[illegible]
[illegible] ANALYTICAL CHEMISTRY

REVUE INTERNATIONALE CONSACRÉE À TOUS LES DOMAINES
DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

INTERNATIONALE ZEITSCHRIFT FÜR ALLE GEBIETE DER
ANALYTISCHEN CHEMIE

Editor

PAUL-E. WENGER (Genève)

Associate Editors

G. Charlot, Paris	[illegible]
[illegible]	C.J. van Nieuwenburg, Delft
C. Duval, Paris	A. Okáč, Brno
F. Feigl, Rio de Janeiro	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

NEW YORK — AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 2, No. 1, p. 1–96, February 1948

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 2, No. 1 February 1948

CONTENTS

On the value of recent microscopic methods of identification used for organic substances
by F. Reimers (Copenhagen) . . . . . [illegible]
Polarographie des periodates. Applications analytiques
par P. Souchay (Paris) . . . . . [illegible]
Un dosage colorimétrique du cuivre
par D. Monnier, I. [illegible] et P. E. Wenger (Genève) . . . . . [illegible]
Congo red as adsorption indicator
by R. C. Mehrotra (Allahabad) . . . . . [illegible]
Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
par Th. Duval et Cl. Duval (Paris)
V. Dosage du magnésium . . . . . [illegible]
VI. Dosage du glucinium (Béryllium) . . . . . [illegible]
VII. Dosage du thallium . . . . . [illegible]
L'état actuel de la polarographie. Une revue bibliographique des années 1940–1947
par P. Delahay (Eugene) 60
Neue Variante der jodometrischen Mikrobestimmung von Jodid- bzw. Bromidion
von E. Schulek (Budapest) . . . . . [illegible]
On the detection of [illegible] by means of [illegible]
by C. J. van Nieuwenburg and G. [illegible] (Delft) . . . . . [illegible]
Comment brûle un papier filtre
par Cl. Duval (Paris) . . . . . [illegible]
Determination of small degrees of hardness in water using a soap solution according to Clark (preliminary report)
by C. [illegible] and [illegible] (Arnhem) . . . . . [illegible]
Book Reviews . . . . . [illegible]

IN FORTHCOMING ISSUES

will appear articles by:

G. Charlot (Paris), Cl. Duval et al. (Paris), F. Feigl (Rio de Janeiro), G. [illegible] (Liège), C. [illegible] et al. (Arnhem), C. P. A. Kappelmeier ([illegible]), R. [illegible] (Paris), H. A. J. Pieters (Geleen), Ph. W. West (Rio de Janeiro), J. H. Yoe et al. (Charlottesville), etc.

All rights reserved.

ELSEVIER PUBLISHING CO., INC., NEW YORK – AMSTERDAM
Printed in The Netherlands by
[illegible]

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 2 (1948)

BLANK
PAGE

ANALYTICA CHIMICA ACTA

INTERNATIONAL JOURNAL DEALING WITH EVERY BRANCH OF
ANALYTICAL CHEMISTRY

REVUE INTERNATIONALE CONSACRÉE A TOUS LES DOMAINES
DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

INTERNATIONALE ZEITSCHRIFT FÜR ALLE GEBIETE DER
ANALYTISCHEN CHEMIE

Editor

PAUL-E. WENGER *(Geneva)*

Assistant Editors

G. CHARLOT, *Paris*
S. CLAESSON, *Uppsala*
C. DUVAL, *Paris*
F. FEIGL, *Rio de Janeiro*
L. V. FLAMACHE, *Brussels*
R. FLATT, *Lausanne*
J. GILLIS, *Ghent*
T. P. HILDITCH, *Liverpool*
M. JEAN, *Paris*
E. LECLERC, *Liege*
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*
A. OKÁČ, *Brno*
H. A. J. PIETERS, *Geleen*
N. STRAFFORD, *Manchester*
A. TISELIUS, *Uppsala*
R. VIOLLIER, *Basel*
F. WOKES, *London*
J. H. YOE, *Charlottesville*

VOL. 2 1948

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

NEW YORK AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 2, p. 1—862, 1948

Printed in The Netherlands by
MEIJER'S BOEK- EN HANDELSDRUKKERIJ - WORMERVEER

Vol. 2 No. 5/6/7 December, 1948

CONTENTS

* Papers marked with an asterisk were circulated in the form of
preprints before the congress took place.

Preface
by C. J. Van Nieuwenburg (Delft) and H. A. J. Pieters (Geleen) . . 417

OPENING SESSION

Analytical chemistry and chemical analysis, now and in the near future
by C. J. Van Nieuwenburg (Delft) 419
Le rôle actuel de l'ingénieur-analyste
par G. Charlot (Paris) 425

SECTION 1

General methods and standardisation

Gravimétrie automatique en chimie minérale
par C. Duval (Paris) 432
Statistical aspects of chemical analysis
by E. C. Wood (London) 441
Recent development in a new method of gas analysis
by W. J. Gooderham (London) 452
* Standardisation of analytical procedures
by H. A. J. Pieters (Geleen) and R. Schmidt (Amsterdam) 465
* Standardisation and codification of analytical methods
by R. J. Forbes (Amsterdam) 476
* The task of the analytical chemist in industry
by P. N. Degens Jr (Amsterdam) 480
* Rationalising analysis
by J. Boeke (Amsterdam) 486
* Isotopes as tracers in analytical chemistry
by A. H. W. Aten Jr (Amsterdam) 492
* A modified Orsat apparatus for analysis of purified coke-oven gas
by H. W. Deinum and J. W. Dam 501

* Organic elementary analysis
by P. GOUVERNEUR (Amsterdam) 510
* The mass spectrometer and some chemical applications
by J. KISTEMAKER (Amsterdam) 522

SECTION 2

Electrical methods

Modern trends of polarographic analysis
by J. HEYROVSKÝ (Prague) 533
Automatic conductometric titration
by A. JULIARD AND J. VAN CAKENBERGHE (Bruxelles) 542
Les méthodes électriques d'analyse dans les problèmes industriels
par E. LECLERC (Liège) 545
Estimation of butadiene in the presence of isobutene
by W. ROMAN (Manchester) 552
* L'analyse polarographique appliquée aux produits de la métallurgie du zinc
par R. FAVRE (Overpelt). 556
* Dosage polarographique de quelques constituants du verre
par V. VANDENBOSCH (Louvain) 566
* Controlled potential electroanalysis
by J. J. LINGANE (Cambridge, Mass.) 584
* A continuous reading vacuum tube voltmeter for electrometric titrations
by A. CLAASSEN (Eindhoven) 602
* Amperometric titrations
by I. M. KOLTHOFF (Minneapolis) 606
* Electrical methods for analysis of water
by C. JANSSEN (Arnhem) 622
* Salt (Cl') content measurements of river water by means of a self-recording conductivity meter
by J. BIJKER (Rotterdam) 628

SECTION 4

Optical measurements and physical methods of separation

Chromatography: recent developments and future possibilities
by T. I. WILLIAMS (London) 635
Les méthodes par absorption en chimie analytique
par G. DUYCKAERTS (Liège) 649
Résultats préliminaires et perspectives de quelques recherches tendant à accroître la sensibilité des microdosages spectrophotométriques en biochimie
par M. VACHER (Paris) 664

* Application of adsorptive percolation to the analysis of hydrocarbon mixtures
by W. M. SMIT (Amsterdam) 671
* Analytical applications of rectifying distillation
by J. VERHEUS (Amsterdam) 681
* Thermal diffusion as a method for the analysis of hydrocarbon oils
by H. KRAMERS AND J. J. BROEDER (Amsterdam) 687
* Colorimetric and photometric absorption analysis
by D. J. COUMOU (Amsterdam) 693
* Influence of the reagent concentration on the colorimetric copper determination with sodium diethyl dithiocarbamate and its importance for the determination of copper in the presence of large amounts of iron
by P. KARSTEN, S. C. RADEMAKER, AND J. J. WALRAVEN (Delft) . . . 705
* Spectrophotometric determination of traces of oxygen in water
by H. A. J. PIETERS AND W. J. HANSSEN (Geleen) 712
* Applications analytiques des spectres infrarouges de poudres aux composés minéraux et à l'eau de crystallisation
par J. LECOMTE (Paris) 727
* The analytical application of infra-red spectrophotometry
by C. LA LAU (Amsterdam) 734
* Dosage par spectrophotométrie infrarouge de la Vitamine D_2 dans les produits d'irradiation de l'ergostérol
par G. PIRLOT (Liège) 744
* L'analyse quantitative par la spectrographie Raman
par G. DUYCKAERTS ET G. MICHEL (Liège) 750

SECTION 5

Microbiological methods and detection of traces

Recent developments in microbiological methods
by W. F. J. CUTHBERTSON (Greenford) 761
Sur la recherche de traces d'éléments dans les organes des plantes et des animaux
par G. BERTRAND (Paris) 770
* On the use of *Aspergillus niger* for the determination of plant nutrients in the soil
by F. C. GERRETSEN (Groningen) 782
* The microbiological estimation of copper, magnesium and molybdenum in soil and plant material
by E. G. MULDER (Groningen) 793
* Methodological contributions to the microbiological determination of tryptophane
by J. YLSTRA (Delft) 801

* Practical experience in microbiological assays using lactic acid bacteria by A. C. VAN DER LINDEN (Amsterdam) 805
* A reductometric and biochemical system for analysis of sugar mixtures by F. TH. VAN VOORST (Alkmaar) 813
* Some investigations about the microdetermination of lead in plant material by J. TH. L. B. RAMEAU (Groningen), J. F. REITH (Utrecht), AND W. B. DEYS (Wageningen) 823
* Methods for the determination of some trace-elements in biological material by P. L. HOOGLAND (Toronto) 831
* Séparation et dosage des formes hydrosolubles de la choline par G. DUCET (Versailles) 839

FINAL SESSION

Résumé des travaux et conférences du Congrès d'Utrecht par P. E. WENGER (Genève) 844

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 2 (1948)

SUBJECT INDEX

Bio. = Biological analysis — analyse biologique — biologische Analyse
Chr. = Chromatography — chromatographie — chromatographische Analyse
Col. = Colorimetric analysis — colorimétrie — kolorimetrische Analyse
Con. = Congress, Utrecht — Congrès d'Utrecht — Kongress, Utrecht
Gas = Gas analysis — analyse des gaz — Gasanalyse
Gen. = General — généralités — Allgemeines
Grav. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identifications (réactions) — Identifizierungsreaktionen
I.R. = Infrared analysis — analyse infrarouge — Infrarotanalyse
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pol. = Polarography — polarographie — Polarographie
Pot. = Potentiometric, conductometric, and electrometric analysis — potentiométrie, conductométrie et électrométrie — potentiometrische, konduktometrische und elektrometrische Analyse
Th. = Theoretical — théorie — Theoretisches
Th.gr. = Thermogravimetric analysis — thermogravimétrie — thermogravimetrische Analyse
Vol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse

	Bio.	Chr.	Col.	Con.	Gas	Gen.	Grav.	Id.	I.R.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Th.gr.	Vol.
Absorption				649		649									
Acidité (potentiel)													289		
Al	831			831				88							
Amino acids	805			805											
Ammonium														103	
Ampèrométrie (titrations)				606									606		
Anhydride carbonique					263		263								263
Anilic acid number															146
Anilsäurezahl															146
Analyse élémentaire organique				510		510									
Analytical chemist				480		480									
Analytical chemistry				419		419									
Analytiker				480		480									
Analytische Chemie				419		419									
As	831			831											
Aspergillus Niger	782			782											
Au								133							
B	831			831											
Bactéries lactiques	805			805											
Be														53	
Book Reviews										95, 286					
Br															74

	Bio.	Chr.	Col.	Con.	Gas	Gen.	Grav.	Id.	I.R.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Th.gr.	Vol.
Bücherbesprechungen										95, 286					
Butadiene				552	552										
Carbon dioxide					263		263								263
Carbon monoxide			115		115, 127										
Cd				556							556				
Ce														222	140
Chimie analytique				419		419									
Chimiste analyste				480		480									
Choline	839			839											
Chromatography				635		635							635		
Cl				628								628			316
Co								307							
Codification				476						476					
Colorimetric analysis				693		693							693		
Colorimétrie				693		693							693		
Conductometric titrations				542		542									
Conductométrie				542		542									
Congrès d'Utrecht (travaux et conférences)				844						844					
Cr			377												
Cs														205	
Cu	793, 831		30, 705	705, 793, 831											230
Dismutation													177		
Eau			622	622, 628						272, 359		622, 628			94, 330
Eau de crystallisation				727					727						
Electroanalysis				584		584						584			
Electrometric methods				545		545						545			
Electrometric titrations				602		602						602			
Elektroanalysis				584		584						584			
Elektrometrische Methoden				545		545						545			
Elektrometrische Titration				602		602						602			
Elementaranalyse (organische)				510		510									
Elementary analysis (organic)				510		510									
Ergosterol				744					744						
F	831			831					321						
Fe	831			831											
Filter paper														92	
Filtrierpapier														92	
Fuchsin								133							
Ga										167					
Gas				452											
Ge							254								
Gewichtsanalyse				432										432	
Gl														53	
Glass				566							566				
Gravimétrie				432										432	
Hydrocarbons		671		671, 687						687					

	Bio.	Chr.	Col.	Con.	Gas	Gen.	Grav.	Id.	I.R.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Th.gr.	Vol.
Hydrocarbures		671		671, 687						687					
Hypoiodites											25				
I															74
Indicator															36
Indice d'acide d'anile															146
Infrared				727, 734		734									
Infrarouge				727, 734		734									
Ingénieur analyste				425		425									
Isotopes				492		492									
K				782										105	
Kohlendioxyd					263		263								263
Kohlenmonoxyd			115		115, 127										
Kohlenwasserstoff		671		671, 687											
Kolorimetrie				693		693									
Kongress (Utrecht)				844						844					
Kristallwasser				727					727						
La														218	
Lactic acid bacteria	805			805											
Li														57	
Livres (revues)										95, 286					
Mass spectrometer				522		522							522		
Massenspektrometer				522		522							522		
Méthodes électriques				545		545						545			
Méthodes microbiologiques	761-843			761-843											
Méthodes statistiques				441						441					
Mg	782, 793		241, 409	782, 793										45	
Microbiological methods	761-843			761-843											
Milchsäurebakterien	805			805											
Mn	831		377	831											
Mo	793, 831			793, 831						397					
Na							328							97	
Nd														226	
Ni			377					301							
O			712	712											
Organic elementary analysis				510		510									
Organic substances								1							
Organische Stoffe								1							
Orsat apparatus				501	501										
Oxyde de carbone			115		127										
Oxydo-reduction													150, 289		
P	782			782											

	Bio.	Chr.	Col.	Con.	Gas	Gen.	Grav.	Id.	I.R.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Th.gr.	Vol.
Papier filtre														92	
Pb	823			556, 823							556				
Pd								133							
Periodates											17				
Polarography				533		60, 533					533				
Potential electroanalysis				584		584									
Potentials													289		
Pyrite										411					
Raman (spectrography)				750		750							750		
Rationalising analysis				486						486					
Rb														110	
Re								311							
Rectification				681		681									
Säurepotential													289		
Sb		261													270
Se								402							
Sm														228	
Spectromètre de masse				522		522							522		
Spectrophotométrie	664			664		664									
Spurenelemente	770			770		770									
Standardisation				465, 476						465, 476					
Statistical methods				441						441					
Substances organiques								1							
Sucres	813			813											
Sugars	813			813											
Th			370												
Titration électrométrique				602		602						602			
Tl														210	
Traces d'éléments	770			770		770									
Traces of elements	770			770		770									
Tryptophane	801			801											
U								313							
V								402		397					
Verre				566							566				
Vitamin D_2	744			744					744						
Vitamins	805			805											
W										397					
Wasser			622	622, 628						272, 359		622, 628			94, 330
Water			622	622, 628						272, 359		622, 628			94, 330
Water of crystallisation				727					727						
Zn	782, 831			556, 782, 831							556				
Zucker	813			813											

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 2 (1948)

AUTHOR INDEX

Aten Jr, A. H. W., Isotopes as tracers in analytical chemistry 492
Banderet, A., see Loeb, C.
Bertrand, G., Sur la recherche de traces d'éléments dans les organes des plantes et des animaux 770
Bijker, J., Salt (Cl') content measurements of river water by means of a self-recording conductivity meter 628
Boeke, J., Rationalising analysis . . . 486
Broeder, J. J., see Kramers, H.
Burriel Marti, see Marti.
Cakenberghe, see Van Cakenberghe
Canneri, G. and Cozzi, D., A new method for determination of fluorine by means of the alteration of glass-surface 321
Chabert, J., see Loeb, C.
Charlot, G., Sur les phénomènes d'oxydo-réduction en chimie analytique 150
——, Le rôle actuel de l'ingénieur-analyste 425
Claassen, A., A continuous reading vacuum type voltmeter for electrometric titrations 602
Cole, J. W., Salsbury, J. M., and Yoe, J. H., Photoelectric detection and estimation of carbon monoxide with granules coated with palladous silicomolybdate 115
Conde, F. Lucena, see Marti, F. Burriel.
Coumou, D. J., Colorimetric and photometric absorption analysis . . . 693
Cozzi, D., see Canneri, G.
Cuthbertson, W. F. J., Recent developments in microbiological methods 761
Dam, J. W., see Deinum, H. W.
Degens Jr, P. N., The task of the analytical chemist in industry . . . 480
Deinum, H. W. and Dam, J. W., A modified Orsat apparatus for analysis of purified coke-oven gas . . 501
Delahay, P., L'état actuel de la polarographie. Une revue bibliographique des années 1941–1947 . . 60
Deys, W. B., see Rameau, J. Th. L. B.
Ducet, G., Séparation et dosage des formes hydrosolubles de la choline . 839
Duval, Cl., Comment brûle un papier filtre 92
——, Étude critique des réactions des cations. III. Rhénium 311
——, Gravimétrie automatique en chimie minérale 432
——, see Duval, R.
——, see Duval, Th.
——, see Peltier, S.
Duval, R. et Duval, Cl., Étude critique des réactions des cations. II. Cobalt 307
Duval, Th. et Duval, Cl., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques:
  V. Dosage du magnésium . . 45
  VI. Dosage du glucinium (béryllium) 53
  VII. Dosage du lithium 57
  VIII. Dosage du sodium 97
  IX. Dosage de l'ammonium . . 103
  X. Dosage du potassium . . . 105
  XI. Dosage du rubidium . . . 110
  XII. Dosage du césium 205
  XIV. Dosage du lanthane . . . 218
  XV. Dosage du cerium 222
  XVI. Dosage du néodyme . . . 226
  XVII. Dosage du samarium . . . 228
—— et ——, Étude critique des réactions des cations. IV. Uranium . . 313
Duyckaerts, G., Les méthodes par absorption en chimie analytique . . 649
—— et Michel, G., L'analyse quantitative par la spectrographie Raman 750
Favre, R., L'analyse polarographique

appliquée aux produits de la métallurgie du zinc 556
FEIGL, F., Notes on masking of molybdenum-, tungsten-, and vanadium-reactions by fluoride 397
FORBES, R. J., Standardisation and codification of analytical methods . 476
GAUGUIN, R., Le phénomène de dismutation en chimie analytique. Utilisation de la théorie de BRÖNSTED généralisée 177
GERRETSEN, F. C., On the use of *Aspergillus niger* for the determination of plant nutrients in the soil . . . 782
GEURTS, J. J., see PIETERS, H. A. J.
GOFFART, G., Titrimétrie des ions céreux par le permanganate 140
GOODERHAM, W. J., Recent development in a new method of gas analysis 452
GOOR, see VAN GOOR.
GOUVERNEUR, P., Organic elementary analysis 510
HANSSEN, W. J., see PIETERS, H. A. J.
HEYROVSKY, J., Modern trends of polarographic analysis 533
HOLNESS, H., The precipitation of germanium by tannin 254
HOOGLAND, P. L., Methods for the determination of some trace-elements in biological material 831
HOSTE, J., Diaminobenzidine as a reagent for vanadium and selenium 402
JANSSEN, C., Electrical methods for analysis of water 622
—— AND SPRUIT, D., Determination of small degrees of hardness in water using a soap solution according to CLARK (preliminary report) . . . 94
—— AND ——, ——, I 330
JULIARD, A. AND VAN CAKENBERGHE, J. Automatic conductometric titration 542
KAMER, see VAN DE KAMER.
KAPPELMEIER, C. P. A. AND VAN GOOR, W. R., The anilic acid number, an analytical index for testing dibasic acid anhydrides 146
KARSTEN, P., RADEMAKER, S. C., AND WALRAVEN, J. J., Influence of the reagent concentration on the colorimetric copper determination with sodium diethyl dithiocarbamate and its importance for the determination of copper in the presence of large amounts of iron 705
KISTEMAKER, J., The mass-spectrometer and some chemical applications . 522
KOLTHOFF, I. M., Amperometric titrations 606
KRAMERS, H. AND BROEDER, J. J., Thermal diffusion as a method for the analysis of hydrocarbon oils . . . 687
LACROIX, S., Dosage des traces de gallium dans les bauxites et produits dérivés 167, 285
LA LAU, C., The analytical application of infra-red spectrophotometry . 734
LECLERC, E., Les méthodes électriques d'analyse dans les problèmes industriels 545
LECOMTE, J., Applications analytiques des spectres infrarouges de poudres aux composés minéraux et à l'eau de crystallisation 727
LEDERER, M., The chromatographic separation of antimony 261
LINDEN, see VAN DER LINDEN.
LINDSLEY, CH. H. AND YOE, J. H., Simple thermometric apparatus for the estimation of carbon monoxide in air 127
LINGANE, J. J., Controlled potential electroanalysis 584
LOEB, C., CHABERT, J., BANDERET, A. ET MEYBECK, J., Sur le dosage de chlorure en présence d'hypochlorite, chlorite et chlorate alcalins . 316
LUCENA CONDE, see CONDE.
MARTI, F. BURRIEL ET CONDE, F. LUCENA, Nouveau dosage volumétrique du cuivre au moyen du dichromate 230
MEHROTRA, R. C., Congo red as adsorption indicator 36
MELLON, M. G., see RIDER, B. F.
MEYBECK, J., see LOEB, C.
MICHEL, G., see DUYCKAERTS, G.
MONNIER, D., Remarques sur les potentiels d'acidité, sur les potentiels d'oxydo-réduction et sur les potentiels des solutions de complexes . 289
——, PARDOVA, I. ET WENGER, P. E., Un dosage colorimétrique du cuivre 30
MOSSEL, D. A. A., see REITH, J. F.
MULDER, E. G., The microbiological estimation of copper, magnesium and molybdenum in soil and plant material 793
NIEUWENBURG, see VAN NIEUWENBURG.
PARDOVA, I., see MONNIER, D.
PELTIER, S., A propos du dosage gravimétrique du sodium sous forme de disulfo-résorcinate 328
—— ET DUVAL, CL., Sur la thermogra-

vimétrie des précipités analytiques. XIII. Dosage du thallium . 210
——, Duval, Th. et Duval, Cl., Étude critique des réactions des cations. I. Nickel 301
Pieters, H. A. J., Notes on analytical procedures:
  I. Determination of carbon dioxide 263
  II. Influence of the acid concentration on the oxidimetric determination of antimony . 270
  III. Determination of the hardness of boiler water 272
  IV. Colorimetric determination of magnesium in water 409
  V. Analysis of pyrites 411
—— and Hanssen, W. J., Spectrophotometric determination of traces of oxygen in water 712
——, ——, and Geurts, J. J., Colorimetric determination of magnesium 241
——, ——, and ——, The colorimetric determination of nickel, chromium, and manganese in steel . . . 377
—— and Schmidt, R., Standardisation of analytical procedures 465
Pirlot, G., Dosage par spectrophotométrie infrarouge de la Vitamine D_2 dans les produits d'irradiation de l'ergostérol 744
Rademaker, S. C., see Karsten, P.
Rameau, J. Th. L. B., Reith, J. F., and Deys, W. B., Some investigations about the microdetermination of lead in plant material 823
Reimers, F., On the value of recent microscopic methods of identification used for organic substances . . . 1
Reith, J. F., Mossel, D. A. A., and Van de Kamer, J. H., Determination of the water content of foods. I. Indirect determination of the water content 359
——, see Rameau, J. Th. L. B.
Rider, B. F. and Mellon, M. G., A colorimetric determination of thorium 370
Roman, W., Estimation of butadiene in the presence of isobutene 552
Salsbury, J. M., see Cole, J. W.
Schmidt, R., see Pieters, H. A. J.
Schulek, E., Neue Verfahren zur jodometrischen Mikrobestimmung von Jodid- bzw. Bromidion 74
Smit, W. M., Application of adsorptive percolation to the analysis of hydrocarbon mixtures 671
Souchay, P., Polarographie des periodates. Applications analytiques . 17
Spruit, D., see Janssen, C.
Uitenbroek, G., see Van Nieuwenburg, C. J.
Vacher, M., Résultats préliminaires et perspectives de quelques recherches tendant à accroître la sensibilité des microdosages spectrophotométriques en biochimie . . 664
Van Cakenberghe, J., see Juliard, A.
Van de Kamer, J. H., see Reith, J. F.
Vandenbosch, V., Dosage polarographique de quelques constituants du verre 566
Van der Linden, A. C., Practical experience in microbiological assays using lactic acid bacteria 805
Van Goor, W. R., see Kappelmeier, C. P. A.
Van Nieuwenburg, C. J., Analytical chemistry and chemical analysis, now and in the near future 419
—— and Uitenbroek, G., On the detection of aluminium by means of aluminon 88
Van Voorst, F. Th., A reductometric and biochemical system for analysis of sugar mixtures 813
Verheus, J., Analytical applications of rectifying distillation 681
Voorst, see Van Voorst.
Walraven, J. J., see Karsten, P.
Wenger, P. E., Résumé des travaux et conférences du Congrès d'Utrecht 844
——, see Monnier, D.
West, Ph. W., Studies on the reaction of p-acid fuchsin auric chloride and palladous chloride 133
Williams, T. I., Chromatography: recent developments and future possibilities 635
Wood, E. C., Statistical aspects of chemical analysis 441
Ylstra, J., Methodological contributions to the microbiological determination of tryptophane 801
Yoe, J. H., see Cole, J. W.
——, see Lindsley, Ch. H.

BOOK REVIEWS

P. Fleury et P. Balatre, *Les inositols, Chimie et Biochimie* 287

M. Huybrechts, *Le* p_H *et sa mesure, les potentiels d'oxydo-réduction, le* r_H. 4ème Édition (1947) 95

L. Massart, *Biochimie et Médecine* . . 287

H. Mathieu, *Manuel d'analyse chimique qualitative.* 3ème édition (1946) . . 288

H. Mathieu, *Manuel d'analyse chimique volumétrique.* 3ème édition (1946) 288

H. A. J. Pieters, *Veiligheid en Chemie* (1947) 95

A. I. Vogel, *A text-book of practical organic chemistry including qualitative organic analysis* (1948) . . . 286

ON THE VALUE OF RECENT MICROSCOPIC METHODS OF IDENTIFICATION USED FOR ORGANIC SUBSTANCES

by

F. REIMERS

From the Laboratory of the Danish Pharmacopoeia Commission, Copenhagen (Denmark)

The introduction of an apparatus for melting point determinations under the microscope (KLEIN[1] 1929, KOFLER[2] 1931 and 1934) opened a possibility for the micro-chemical identification of organic substances by means of methods which are based on the same principles as those preponderantly applied in organic chemistry, *viz.*, the determination of the melting point of a given substance and its derivatives. Recent investigations into the applicability of the micro-apparatus for the melting point determinations — mainly those performed by KOFLER *et al.* — moreover showed that this micro method allows us to make observations and to carry out measurements which cannot be made during the usual melting point determination in a glass capillary[3]. Finally, the apparatus can also be used for the determination of the index of refraction of molten substances[4].

A detailed study of these micro-chemical methods of identification soon makes it clear that their application means a considerable improvement with regard to the reliability of the micro-chemical identification as compared with earlier methods based either on colour reactions or the "characteristic" appearance of the substance itself or its crystalline compounds. A thorough crystallographic investigation of such compounds enabled us with a high degree of accuracy to identify a great number of substances, but, on the other hand, the application of this method required special knowledge which is not generally met with among chemists. The newer microscopic methods of identification, however, are based upon principles well known to all chemists, and the technique applied is very easy to learn.

It was, therefore, considered of importance to acquire a more detailed knowledge of these new methods and of their value in chemical analysis. For the present investigations, three groups of closely related organic substances were chosen, which are presented in Tables 1–3. Endeavours, by means of these methods to identify every single out of a large number of closely related substances, might demonstrate the unambiguity of the results or the drawbacks of these methods.

In the present investigation, a micro-melting point apparatus of KOFLER's design was used, and the temperatures were read on a thermometer. In connection

References p. 16.

with the results presented in the tables, the investigations performed will be described and discussed in the following. For the sake of brevity, the substances will be referred to by their numbers used in the tables.

TABLE I

No.	Substance	Melting point	Refraction determ.		Eutectic melting point			
			n_D of the glass	Temperature interval	Benzil	Acetanilid	Acetophenetidin	Benzanilid
1	Propyl-*p*-hydroxy-B. .	97.5	1.5000 1.5101	120.5–121.5 98.5– 99.5	70	63.5		
2	*o*-Toluic acid	104	1.5000 1.5101	138 –139 116.5–117.5	74	75		
3	Benzyl-*p*-hydroxy-B. .	109.5	1.5502 1.5609	143 –144 117 –118	71	67		
4	*m*-Toluic acid	112.5	1.5000 1.5101	129 –130 106 –107	(73) 77	77.5		
5	Ethyl-*p*-hydroxy-B. .	117.5	1.5000 1.5101	138 –139 117 –118	73	71	84	99
6	Benzoic acid (= B). .	122	1.4937 1.5000	147 –148 133 –134		75.5	89	109.5
7	Methyl-*p*-hydroxy-B. .	126	1.5203 1.5301	133 –134 109 –110		74	87	104
8	Benzamide	128.5	1.5301 1.5400	156 –158 131 –133		83	98	109
9	*m*-Nitro-B	(137) 141	1.5301 1.5400	158.5–159.5 136 –137		96	83.5	109
10	*o*-Chlor-B	142	1.5101 1.5203	168 –169 144 –145		75	89	115
11	*o*-Amino-B	146	1.5609 1.5700	167.5–168.5 146.5–147.5			97.5	121.5
12	*o*-Nitro-B	148	1.5101 1.5203	175 –176 149 –150			80	110
					Acetophenetidin	Benzanilid	Salophen	Dicyandiamid
13	*o*-Brom-B	150	1.5301 1.5400	177.5–178.5 157 –158	93	118	129	
14	6-Hydroxy-3-methyl-B	153	1.5101 1.5203	163 –164 140 –141	93	120	131	
15	*m*-Brom-B	155	1.5301 1.5400	175.5–176.5 154 –156	101.5	126	137	
16	*o*-Hydroxy-B	157	1.5101 1.5203	173 –174 152 –153	92	123	132	
17	*m*-Chlor-B	157.5	1.5000 1.5101	179 –181 158 –159	103	127	137.5	
18	2-Hydroxy-3-methyl-B	166	1.5101 1.5203	165 –166 142 –144	98.5	129	140	
19	*m*-Amino-B	175	1.5609	c. 180	117	142	153	

No.	Substance	Melting point	Refraction determ.		Eutectic melting point			
			n_D of the glass	Temperature interval	Acetophenetidin	Benzanilid	Salophen	Dicyandiamid
20	4-Hydroxy-2-methyl-B	179	1.5400 1.5502	172 –174 154 –156	93	123	138	
21	2-Hydroxy-4-methyl-B	179.5	1.5000–1.5101		103	133	145	
22	*p*-Toluic acid	181.5	1.4840–1.4937			139	155.5	
23	*p*-Amino-B	188.5	1.5700–1.5794			140.5	156	
24	*m*-Hydroxy-B	204	1.5203	215 –216		139	152	149
25	*p*-Hydroxy-B	212.5	1.5301 1.5400	215 –216 195 –196		141	158	151
26	*p*-Nitro-B	240	1.4937–1.5000			150.5	169	171
27	*p*-Chlor-B	244	1.4655–1.4840			151	(174) 188	208
28	*p*-Brom-B	256	1.4840–1.5000			153	178	187.5

B = Benzoic acid. B. = Benzoate.

TABLE II

o.	Barbituric acid deriv. Substituents			Melting point	*p*-Nitrobenzyl derivat. Melt. p.	Refraction determ.		Eutectic melting point			
						n_D of the glass	Temperature interval	Benzil	Acetanilid	Acetophenetidin	Benzanilid
	All.	i-Pr.	Me.	64		1.4840 1.4937	91 –93 65.5– 66.5	51	53.5		
	Me.	Me.		98	313	1.5203 1.5301	113 –114 84 – 86	67	80		
	i-Pr.	BrPn.	Me.	118		1.4937 1.5000	144.5–145.5 128 –130	68	c. 73	c. 84	c. 84
	Et.	n-Bu.		125.5	150.5	1.4584 1.4655	153.5–154.5 136 –137.5		80	98.5	111
	All.	n-Bu.		129	134	1.4655 1.4713	152 –154 137 –139		82	100.5	115
	s-Bu.	BrPn.		135	196	1.5000 1.5101	168.5–169.5 141.5–142.5		82	101	115
	All.	i-Bu.		141	179.5	1.4584 1.4655	176.5–177.5 160 –161		90.5	108.5	125
	All.	Cyp.		141.5	185	1.5101 1.5203	149 –150 119.5–120.5		89	106.5	122.5
	All.	i-Pr.		142.5	193	1.4713 1.4840	173 –175 138 –139		91.5	107.5	124.5

No.	Barbituric acid deriv. Substituents			Melting point	*p*-Nitro-benzyl derivat. Melt. p.	Refraction determ.		Eutectic melting point			
						n_D of the glass	Temperature interval	Benzil	Acetanilid	Acetophenetidin	Benza nilid
38	Me.	Cyh.	Me.	146.5		1.4937 1.5000	158 –159 142 –143			114.5	125
39	Pr.	Pr.		149	184.5	1.4450 1.4584	178.5–179.5 151.5–153			108.5	125.
40	Et.	i-Am.		(151) 158	150	1.4450 1.4584	170 –171 142.5–143.5			113.5	131
41	All.	Ph.		158	154.5	1.5301 1.5400	183 –184 160 –161			108	129
42	Et.	All.		162	199	1.4713 1.4840	178 –180 143 –145			116	137
43	s-Am.	BrPn.		167.5	182.5	1.4840 1.4937	191 –193 166 –167			118	138
								Acetophenetidin	Benzanilid	Salophen	Dicya diami
44	Et.	Cyh.		174	198.5	1.4937 1.5000	185.5–187 170 –171.5	115.5	136	153	
45	All.	All.		174.5	195	1.4840 1.4937	171 –172 147 –148.5	120	143	158	
46	i-Pr.	Fu.		174.5	184.5	1.4840 1.4937	187 –189 161 –162	117	138.5	153.5	
47	Et.	Ph.		177	184	1.5203 1.5301	200 –201 174.5–175.5	116.5	138	154	
48	Et.	Ph.	Me.	182		1.5000 1.5101	195 –196 173 –174		143	161	176
49	i-Pr.	BrPn.		(181) 184	206.5	1.4937 1.5000	197 –198 181 –182		144	160	169
50	Et.	Et.		190	195	1.4450 1.4584	216.5–218 182 –183		146	164	172.
51	Et.			193	210	1.4655 1.4713	243 –244 225 –227		151	164	156
52	Et.	i-Pr.		203.5	157.5	1.4450 1.4584	214 –216 184 –186		151	173	182
53	Me.			209	206	1.4937 1.5000	213 –214.5 196 –197		157	173	190
54	i-Pr.			216	187.5	1.4584 1.4655	225.5–226.5 209 –210		153	177	174
55	Et.	Pi.		220	169	1.4713 1.4840	232 –234 203 –204		155.5	178	189
56	Me.	Ph.		226.5	c.188	1.5203 1.5301	233 –234 205 –206		155.5	177	184
57	Ph.			262	201	1.5301	262 –264		160.5	187	180

Me. = methyl, Et. = ethyl, Pr. = propyl, Bu. = butyl, Am. = amyl, All. = allyl, BrPn. = β-bromop
penyl, Cyp. = cyclopentenyl, Cyh. = cyclohexenyl, Ph. = phenyl, Fu. = furfuryl, Pi. = piperidin, i = i
n = normal, s = secondary.

References p. 16.

TABLE III

No.	Substance	Melting point	Refraction determ.		Eutectic melting point			
			n_D of the glass	Temperature interval	Acetophenetidin	Benzanilid	Salophen	Dicyandiamid
58	Su-benzenesulphonamide	112–134	1.6128 1.6229	170 –172 137 –139	95			
59	Su-benzenesulphonmethylamide	(146) 151	1.5898 1.6010	187 –188 149 –150	109	126		
60	Sulphanilamide (= Su)	(160) 166	1.5700 1.5794	212 –213 181 –182	119	144		
61	4,4'-Diaminodiphenylsulphon	177.5	1.6346 1.6482	190 –192 149 –150	119	139	157.5	
62	Benzyl-Su	178	1.5794 1.5898	200 –202 171 –172	118	142	157.5	
63	7-Su-quinoline	(99) 184	1.6346 1.6482	213 –214 177 –179	122	146	162	
64	N-(*p*-aminobenzenesulphonyl)-acetamide	185	1.5609 1.5700	168 –169 140.5–141.5	118	142	161	
65	3-Su-quinoline	186.5	1.6346 1.6482	195 –197 157 –159	121	142	162	
66	2-Su-pyridine	192	1.6010 1.6128	201 –202 170 –171		149	169	172
67	8-Su-6-methoxyquinoline	193	1.6010 1.6128	217 –218 186 –187		146	167	185
68	8-Su-quinoline	195	1.6128 1.6229	207 –208 177 –178		142	164	186
69	Su-benzenesulphondimethylamide	196	1.5700 1.5794	205.5–206.5 176 –177		145	170	176
70	2-Su-thiazole	(174) 201	1.6346 1.6482	c. 207–209 c. 163–165		150	176	169
71	2-Su-quinoline	201	1.6593 1.6718	215 –216 184 –185		146.5	168.5	169
72	2-Su-thiazoline	208.5	1.6128 1.6229	228 –229 198 –200		156	178	179
73	6-Su-quinoline	(209) 212	1.6229 1.6346	231 –232 202 –203		150	175	183
74	Acetyl-Su	216	1.5400 1.5502	237 –238 206 –208		156	179	174
75	*p*-(γ-Phenylpropylamino)-benzene-sulphonamide-α, γ-disulphonic acid	210–220				162	182	
76	*p*-Aminophenylsulphonacetamide	225	1.5794 1.5898	c. 217–219 c. 187–189		158	183	174
77	2-Acetyl-Su-pyridine	228	1.5700 1.5794	241 –242 216 –217		155	183	186
78	4-Sulphonamide-2', 4'-diamino-azobenzene	232				156	181	193
79	5-Su-quinoline	232	1.6128–1.6229			153	181	193
80	2-Su-4-methylthiazole-5-carbonic acid	(168) 237				145	177	

References p. 16.

No.	Substance	Melting point	Refraction determ.		Eutectic melting point			
			n_D of the glass	Temperature interval	Acetophenetidin	Benzanilid	Salophen	Dicyandiamid
81	Acetyl-Su-acetic acid .	238	1.5203– 1.5301			160	185	164
82	2-Su-4-methylpyrimidine	(208) 241	1.5502 1.5609	c.250 c.222–224		150	174	179
83	2-Su-methylthiazole .	244	1.6128 1.6229	c.231–233 c.205		155	181	185
84	4-Su-4-quinoline . . .	248	1.6593 1.6718	c.275 248–250		153	181	187
85	Disulphanilamide . .	268				162	193	178
86	4-Sulphonamido-phenyl-pyridine-β-carbon-amido-α-carbonic acid .	(215) 287				160	187	188
87	2-Su-4, 5-benzthiazole .	303				161	191.5	208

Su = sulphanilamide or sulphanilylamido-
Substituents which are inserted before Su belong to the amino group;
Substituents which are inserted after Su belong to the amide group.

I. "EXTENDED" MICRO MELTING POINT DETERMINATION

The observation of a single crystal during heating in the micro melting point apparatus enables us to see details which are not visible during a melting point determination in a capillary and which may increase the reliability of the identification. Moreover, it becomes feasible to combine the melting point determination with a few simple experiments contributing to the characterization of the substance. **Kofler** lays special stress upon this widening of the melting point determination proper, and he has described his observations[5] on a large number of substances.

The substances recorded in Tables 2 and 3 have been studied: however, only a few important results which are of interest in the valuation of the method will be discussed here.

During heating of a substance in the micro melting point apparatus we often observe the formation of crystals other than the initial ones, either by sublimation or by conversion of a metastable form of a polymeric substance into the stable modification (or, possibly, into another metastable modification having a higher melting point). Sometimes, the conversion of the metastable modification occurs in such a way that the substance evaporates partly or completely and then condenses again in the stable modification (Nos. 40, 50, 55). Conversion may also take place as a pseudo-morphosis, whereby a crystal is converted into an aggregate of small crystals, together presenting the outer shape of the original one (Nos. 39, 65, 70, 82, and 84). Frequently, the metastable form melts completely or partly and, subsequently, the stable modification crystallises: in this case, we can determine two melting points of the same substance (Nos. 40, 49, 59, 60, 70, 73, and 82). Also in the case of 63, 80 and 86, two melting points could be determined, but this was due to the fact that the respective substances contained crystal water which was given off during or after melting: subsequently, the water-free substances crystallises and then melt again at a higher temperature.

Formation of crystalline sublimates is often observed, for example in nearly all substances of Table II. When the substances are polymorphic, it may happen, as mentioned before, that the sublimate is another modification of the original substance. Sometimes, polymorphic substances may form a sublimate of the one modification, sometimes of another modification (Nos. 49, 50 and 60). No. 60, for example, sometimes forms rectangular crystals with more or less "cut" corners (m.p. 160° C) and, in other cases, forms crystals of different shape (prisms, rhombic crystals, etc.) (m.p. 166° C).

The observation of polymorphism during heating is possible, only, if the substance is present in a metastable modification (apart from the last mentioned cases). In simple experiments carried out simultaneously with the micro melting point determination, however, numerous substances occurring in a stable modification will be found to be polymorphic, frequently exhibiting complicated and at the same time characteristic features. Metastable modifications are often formed most readily when the molten substances is cooled rapidly between slide and cover glass. On repeated heating, the melting point will be found lower than before and conversion as well as melting at different temperatures can be observed. The substances which during these investigations were found to be polymorphic are Nos. 29, 37, 39, 40, 47, 49, 50, 53, 55, 66, 68, 74, and 77. A few of those will be discussed in greater detail.

After melting, No. 37 crystallises in two modifications with the melting points 134° and 141° C. After the last mentioned modification is molten, crystals of the stable modification with a melting point 142.5° C are formed in the molten drop. On crystallised drops of No. 39, we find the melting points 119° and 149° C, on No. 47 we find melting points 159° and 177° C.

Frequently, the molten drops crystallise in an amorphic modification, and crystals then are most easily obtained by slow cooling. This is, for example, the case with No. 68 (melting points 152° and 159° C) and No. 77 (melting points 212° and 228° C). The substances Nos. 66 and 74 are especially complicated. After cooling and reheating to c. 110° C, substance No. 66 often forms crystals of various modifications with the melting points 174°, 177°, or 192° C. Already prior to melting, the two first mentioned modifications will frequently be converted into a fourth modification with a melting point 182° C. No. 77 on crystallising forms almost clear crystals which are converted before melting: the melting point must be between 190° and 198° C. They are converted either slowly to a modification with a melting point 206° C or rather suddenly at c. 180° C to a modification with a melting point 198° C. In one single experiment, the drops crystallised again after melting at 206° C, and then they melted at 207° C.

KOFLER used still another observation for the characterization of the substances. When a substance is heated slowly until it is almost completely molten and then cooled off slowly, it is possible — in the case of pure substances — very accurately to determine the temperature at which equilibrium is prevailing between the solid and the liquid phase. Moreover, during slow cooling, the crystals will develop so beautifully that their appearance may form a criterion for their identity. Some substances, for example, show a marked growth in length; they may grow beyond the margin of the molten drop; others may develop in different ways. It may happen that the rate of crystallisation is so low that growth of the crystals during cooling cannot be observed. In two cases of this kind (Nos. 29 and 53), crystals of another modification were formed at a lower temperature, which melted again on repeated heating (No. 29; 61.5° C: No. 53; 198.5° C), whereby the residual crystals again became visible. On heating, the latter crystals melted completely at the melting point of the stable modification.

Obviously, all these observations are of the greatest value for the identification. For example, the 17 first and the 2 last mentioned substances recorded in Table 2 show so markedly different properties in the "extended" micro melting point determination that they cannot possibly be mistaken for each other — not even when the melting points are almost identical (for example, substances with a melting point between 174° and 177° C form sublimates of very different kind). Also the other substances of Table II can certainly be differentiated when the appearance of the sublimates is combined with simple crystal-optical examinations. This latter point, however, will not be discussed here[6].

It is, of course, a presupposition for the reliability of the results obtained by the "extended" micro melting point determination that one and the same substance always reacts in the same way. An examination of different commercial products and preparations of different degrees of purity showed that this claim is not always fulfilled.

Commercial preparations of polymorphic substances, thus, may occur in different modifications (for example, No. 60) and will then behave quite differently. The presence of impurities frequently causes sublimation at lower temperature than for the pure substance, and, moreover, crystallisation of a stable modification after melting of a metastable modification is often more difficult.

It may, thus, be concluded that a combination of the micro melting point determination with the observation of the above described phenomena during the melting point determination or in connection herewith would increase considerably the reliability of the identification. Agreement between own observations and those described earlier, for example the lists of substances studied by KOFLER, for a substance which is assumed to be identical with the one to be determined must be considered a very important indication of — and sometimes a proof for — the identity of the substances in question. On the other hand, a greater or smaller discrepancy between the observations should not lead us to the conclusion that the substances in question are not identical, since the disagreement may be due to the fact that the substances are of different degrees of purity or that they occur in different modifications.

2. IDENTIFICATION BY MEANS OF DERIVATIVES

The preparation of derivatives from small quantities of the respective substance (fractions of a milligram or milligrams) has several advantages to the preparation from large amounts. In the first place, it is more economical and, moreover, it is often easier and quicker, inter alia because washing-out and drying of small samples takes much less time and recrystallisation can frequently be omitted, as the melting point determination under the microscope is performed on especially chosen, well developed and single crystals.

Furthermore, in the micro-technique, the melting point determination can be combined with the observation of the characteristic features of the derivative crystals and their behaviour during the melting point determination. This offers a greater number of data which facilitate the identification of the substance in question.

As an example for the identification of a substance by means of a melting point determination of the derivative under the microscope, we studied p-nitrobenzyl derivatives of barbituric acid derivatives. The melting points given in Table II are mean values obtained on 3–4 preparations of each derivative. The deviations hardly ever exceeded 1°.

The derivatives were prepared in the following way. About 0.5 mg of the substance together with 2–3 times as much sodium carbonate are dissolved in a drop of water — occasionally during slight heating. The solution is sucked into a glass tube (diameter 1 mm, length 8–10 cm) so that the tube is about half filled. Subsequently, an almost equal quantity of a saturated p-nitrobenzyl bromide solution in 86% alcohol is added (however, a little more in the case of the mono-substituted barbituric acids). The glass tube is then sealed in both ends, and the contents are mixed by swinging the glass forth and back. Finally, the tube is heated on a water bath for half an hour. By now, or after some time of storage, the derivatives will separate. The content of the glass tube is blown out on a slide and the derivative is washed between slide and cover glass by addition of 86% alcohol which is placed on the edge of the glass and sucked away by means of a piece of filter paper from the opposite edge, as described by FISCHER and PAULUS[7]. After drying in air, the derivative is examined microscopically and the melting point is determined.

It has not been possible to obtain crystalline derivatives of the N-substituted barbituric acid. The derivatives of the substances No. 41 and No. 57 crystallised only with difficulty and their melting points were unsharp.

From the melting points of 25 p-nitrobenzyl derivatives recorded in Table II, 23 are between 150° and 210° C, *i.e.*, they show a lower scattering than the melting points of the corresponding barbituric acids. 7 p-nitrobenzyl derivatives thus melt between 182.5° and 188° C, and another 7 melt between 193° and 201° C. There is no advantage in replacing the melting point determinations on barbituric acids by those on the p-nitrobenzyl derivatives, however, a combination of these determinations will in most cases lead to an unambiguous identification.

Even if we claim that the melting points of two substances or two derivatives should differ by at least 5° in order that they should be considered not identical, a combination of the two methods will lead to reliable results in all cases except for two pairs of substances, *viz.* Nos. 44–45 and 46–47.

Identification by means of derivatives, thus, in most cases leads to a reliable identification of the barbituric acids. If, moreover, the appearance of the derivatives is taken into consideration, even the 4 above mentioned substances can be differentiated, their p-nitrobenzyl derivatives being in pairs clearly different. No. 44 shows thin, often rhombic crystal blades, No. 45 long, strong bars and obliqueangled prisms, No. 46 very irregular crystal blades, often with tagged edges, No. 47 oblique-angled bars and prisms.

Furthermore, the appearance of different p-nitrobenzyl derivatives is so varying that such an examination may contribute to the identification of the substances also in other cases where p-nitrobenzyl derivatives with almost the same melting point are obtained. On the other hand, it was found that a determination of simple crystaloptical characteristics in rare cases, only, could offer a valuable contribution to the identification of the substance. This is due to the facts that these properties do not vary to a very marked extent and, moreover, that the crystals often were unsuited for that type of examination because — in consequence of the method of crystallisation and washing applied — they were irregular and deformed. In contrast to crystals formed on a slide, they often occurred in very irregular positions. However, these investigations will not be discussed in greater detail here[8].

As the result of the present experiments we, thus, summarize that p-nitrobenzyl derivatives of barbituric acids in most cases can be prepared without difficulties from quantities of 0.5 mg. The preparation is more easily and more quickly done than the preparation of larger quantities. Finally, barbituric acids of almost the same melting point very seldom lead to p-nitrobenzyl derivatives with almost the same melting point. For this reason, a melting point determination on the substance and on its derivatives in most cases leads to a reliable identification. Also the appearance of the derivatives may offer a valuable contribution to the identification. Since, however, the appearance depends i.a. on the concentration, we may conclude that similarity with the expectation can be regarded as an indicium for the identity, while unsimilarity not necessarily must be considered a proof of the opposite.

3. MELTING POINT DETERMINATIONS ON EUTECTIC MIXTURES

When a mixture of two substances which can form an eutectic mixture are heated in the micro melting point apparatus, part of the mixture will be seen to melt when the melting point of the eutectic mixture is reached. L. and A. KOFLER[9] have shown that the melting point determination on eutectic mixtures under the microscope is a means of identification. A very small quantity of the substance to be investigated, slightly ground together with an almost equal quantity of the test substance, is used for the melting point determination under the microscope. The eutectic melting point is determined as the temperature at which the mixture *suddenly* starts melting. If the two substances can form a chemical compound, there is a possibility for the formation of two eutectic mixtures. However, if the substances are not ground together too carefully, the beginning of the melting will always be observed at the lowest of the two eutectic melting points, independent of the mixing proportions.

In most cases, substances having the same melting point after mixture with one and the same test substance will form eutectic mixtures with different melting points. On the other hand, KOFLER and BRANDSTÄTTER[10] found that different isomorphous substances having almost the same melting point with one and the same test substance formed eutectic mixtures the melting point of which was almost identical.

The experimental material for the estimation of the applicability of this method is given in Tables I, II, and III which record the melting points of the mixtures of the given substances with two or three test substances. We applied the same test substances which were used by KOFLER[5], *viz.*, benzil, acetanilid, acetophenetidin, benzanilid, salophen (acetyl-p-aminosalol), and dicyandiamide. The values given in the tables are mean values obtained in 2 to 3 determinations.

The experiments showed that the determination of eutectic melting points is a satisfactory method in technical respect. It is easily and rapidly performed and, generally, the temperature at which the mixture starts melting can be determined with an accuracy of 0.5°. In a few cases, only, where a considerable amount of a drop-like condensate was formed on heating, the inaccuracy was somewhat higher (for example, Nos. 13, 15, and 28). Sometimes, for example when dealing with easily destroyed sulphonamids, the eutectic melting point can be determined with a higher accuracy than the melting point of the substance itself. A slight impurity may cause the formation of one or a few small droplets already at a temperature below the eutectic melting point. Therefore, it must always be checked whether we actually are at the eutectic melting point. This can be done by heating a few degrees above the temperature at which melting sets in and then ascertaining that a considerable fraction of the mixture is molten.

It is a great advantage of the method that the results are rather independent of the presence of impurities, if the above outlined procedure is applied. In a series of experiments on pure and impure preparations of barbituric acid derivatives, the deviations found were thus between 0.5° and 2° C.

A closer study of the results obtained shows, however, that the determination of the eutectic melting point as a means of identification is less reliable than the other methods discussed in the present work. In several cases, the eutectic melting points of different substances mixed with one and the same test substance are so close to each other that the determinations do not allow us to decide whether these substances are identical or not.

However, this was to be expected, since the scattering of the eutectic melting points obtained on mixtures of different substances with one and the same test substance must be smaller than the scattering of the melting points of these substances. For example, in Tables I and II, we find substances the melting points of which are between c. 120° and c. 250° C, and their eutectic melting points with one and the same test substance, benzanilid, are between c. 100° and c. 150° C and between c. 110° and c. 160° C.

The experiments, moreover, show that closely related substances having almost the same melting point, when mixed with one and the same test substance, frequently have eutectic melting points which deviate only slightly. We decided that the melting points of two substances must deviate by at least 3° in order that — on the basis of melting point determinations — these substances can be considered not identical: when dealing with eutectic melting points, it is necessary to reckon with a corresponding difference of 4°. Under these presuppositions, we come to the following conclusion: When combining the melting point determination with the determination of the eutectic melting points of the same substance mixed with three different test substances, it has not been possible with certainty to decide whether the following substances were identical or different;

Nos. 13–14, 15–17, 32–33, 35–36–37, 44–46–47, 61–62–63–64–65, 78–79.

For closely related substances, the eutectic melting points are, thus, frequently found to be identical when the melting points are the same. This is probably due to the fact that the substances often are isomorphous, as it is the case with Nos. 32 and 33 (KOFLER and BRANDSTÄTTER[10], BRANDSTÄTTER[11]). On the other hand, not related substances having the same melting point generally have different eutectic melting points, however, we have also examples of almost identical eutectic melting points with all test substances, *viz.* Nos. 45–61–62 and 54–74.

The result of the present experiments is as follows: Although this method of identification is a rapid and simple one, the results obtained are of very limited value in those cases where we deal with a greater number of closely related substances having almost the same melting point. In these cases, the determination of the eutectic melting point should not replace the melting point determination on derivatives, although this latter method requires more work and more time.

References p. 16.

4. THE INDEX OF REFRACTION OF MOLTEN SUBSTANCES

The identification of organic substances by means of refraction measurements on the molten material has been introduced by KOFLER *et al.*[12] These authors used a series of 24 glass powders of a known index of refraction (n_D) between 1.4339 and 1.6718, and determined the temperature interval within which the molten substance and the glass powder apparently show the same index of refraction. It is assumed that the index of refraction of the glass powder is only slightly temperature dependent, while the index of refraction of the molten substance increases on cooling and decreases on heating. Thus, we find the temperature at which the molten substance has a given index of refraction. However, the results obtained are only of relative value because, for practical reasons, a special red filter is used instead of the sodium line.

To c. 1–2 mg of the substance is added a small quantity of glass powder the index of refraction of which has been found to deviate but slightly from that of the molten substance. The mixture is heated in the micro melting point apparatus until the substance is molten. If the substance and the glass do not have exactly the same index of refraction, the glass particles will appear surrounded by a shining line, BECKE's line, which — as the tubus is lifted — moves in the direction towards the substance (molten mass or glass) with the highest index of refraction. During slow heating or cooling, a temperature will be reached at which the molten mass and the glass powder have the same index of refraction. At this temperature, the direction of the displacement of BECKE's line shifts, or the glass particles become quite invisible. Each determination is repeated several times and, in this way, the above mentioned temperature interval is found: frequently, this interval is only 1–2°.

Generally, the determination can be carried out by means of 2 or 3 glass powders for each substance to be investigated, because many substances can stand cooling without crystallising or heating above the melting point without destruction or evaporation. Some substances, however, are too unstable or too volatile and, therefore, it can only be stated whether a given glass powder shows a higher or a lower index of refraction than the molten mass immediately after melting.

It is well known that a change of the molecule generally involves a change of the molecular refraction which is dependent on the atoms and the binding conditions of the molecule and often is different even for isomeric substances. It was, therefore, to be expected that the identification method described by KOFLER would be of great value.

The expectation has been fully confirmed by the results obtained on the substances recorded in Tables I, II, and III. We assume — as already outlined in section 3 — that the melting points of the substances must deviate by at least 3° in order that they may be considered not-identical. Analogously, in order to reach an equally high reliability of the refraction determinations, the middle points of the temperature interval found in the refraction determination must deviate by at least 5°. The experimental results given in the table are as follows:

Table I records 7 series of isomeric substances among which only two cases of almost the same index of refraction are present (Nos. 13–15 and 14–18). In both cases, the melting points are very different. In 13 cases, there is a chance for mistaking with one or two other substances, if only the index of refraction is measured. The corresponding number of substances which cannot be differentiated on the basis of melting point determinations alone would be 12. If the two methods are combined, the substances can certainly be differentiated in all cases, also when a temperature interval cannot be determined, but it has only been possible to find a glass powder with a lower and one with a higher index of refraction than the molten mass at its melting point.

Also Table II shows only an almost equal index of refraction of a few isomeric substances (Nos. 32–39). 14 substances have almost the same index of refraction as another substance, while the corresponding number having the same melting point is 13. A combination of the two methods would in all cases lead to a reliable statement of whether these substances are identical or different. There is no case in which both the melting point and the index of refraction is almost identical for two substances.

Table III contains 7 substances having almost the same index of refraction as another substance and 15 substances with almost the same melting point as another one. None of the first mentioned cases occurs for isomeric substances (i.a. 7 isomeric sulphaquinolines prepared by JENSEN and LUNDQUIST[13]). A combination of the two methods also here leads to a reliable differentiation, with the exception of one case where the index refraction is almost identical and the melting point deviates by 3°, the melting point, however, being very uncertain owing to destruction. In this case, a combination of the two methods does not allow quite safely to decide whether the substances are identical or different (Nos. 76–77). Some of the substances mentioned in Table III are so easily destroyed that a refraction determination has been unfeasible.

It thus appears from the present experimental material that the melting point determination and the determination of the index of refraction as means of identification of closely related substances are of almost the same value. Considering the whole material in Tables I, II, and III, the refraction measurements were found to be superior to the melting point determinations. 69 substances had almost the same melting point as one or a few other ones, while the corresponding number in the case of refraction determinations was only 40. Apart from the cases already mentioned above, there is no pair of substances having the same melting point and the same index of refraction. Thus, the refraction determinations were found to be of still higher value as a means of identification than the melting point determinations on the derivatives.

The difference in refraction at a temperature change of 1°, when using two glass powder samples, was found to vary only slightly within each of the three groups of substances investigated. For the whole material it varied between 0.00029 and 0.00057. If we find in the determination of the index of refraction the same temperature interval with one glass powder on not related substances, there is thus a possibility that another glass powder gives different temperature intervals.

It may, finally, be stated that the determination generally is not encumbered with greater difficulties and that, after some practice has been gained, the temperature interval can be determined with an accuracy of 0.5–1°, provided the substance does not evaporate and is not too easily destroyed. Among the 24 different glass powders originally introduced by KOFLER, a few were found to be unsuited or rather difficult to use owing to conversion (n = 1.4791, 1.4655, and 1.4713). These powders have later been replaced by others with n = 1.4840 and 1.4683, which are said to be durable[14].

SUMMARY

The value of recent methods of identification of organic substances by means of the micro melting point apparatus is investigated, using 3 groups of closely related substances (benzoic acid derivatives, barbituric acid derivatives, and sulphonamids).

The experiments show that a combination of the melting point determination with an observation of sublimation and conversion during heating and, moreover, with the observation of the conversion of crystallised melting drops etc. very markedly increases the value of the determination.

The preparation of derivatives from quantities below 1 mg can be performed more rapidly and more simply than the preparation of larger amounts. The melting point determination of the derivatives is of the greatest value for the identification of the respective substances.

On the other hand, the melting point determination on eutectic mixtures of the substance in question with a test substance is found to be of much lower value as a method of identification, if there is a possibility for the occurrence of a number of closely related substances having the same melting point; such substances often have the same eutectic melting point with the same test substance.

The determination of the index of refraction of molten substances (*i.e.*, the determination of the temperature interval within which the molten mass has the same index of refraction as a glass powder of a known index of refraction) is an excellent method of identification, since the scattering of the temperature intervals found for related substances is of the same magnitude, and for not related substances is considerably higher, than the scattering of their melting points.

RÉSUMÉ

La valeur des méthodes récentes d'identification de substances organiques est établie au moyen de l'appareil pour la microdétermination du point de fusion de trois séries de composés voisins (dérivés de l'acide benzoïque, dérivés de l'acide barbiturique et sulfamidés).

Les expériences montrent qu'en combinant la détermination du point de fusion avec une observation de la sublimation et de la transformation pendant le chauffage, ainsi qu'avec l'observation de la transformation de gouttes fondues et cristallisées, etc., on augmente évidemment la valeur de la détermination.

La préparation de dérivés en quantités inférieures au mg est plus rapide et plus simple que celle de plus grandes quantités. La détermination du point de fusion de dérivés est très importante pour l'identification des substances en expérience.

References p. 16.

D'autre part, la détermination du point de fusion de mélanges eutectiques d'un corps avec une substance de référence ne semble pas recommandable s'il y a possibilité d'existence de plusieurs composés voisins ayant le même point de fusion; de telles substances ont souvent le même point de fusion eutectique que la même substance de référence.

La détermination de l'indice de réfraction de substances fondues (c.à.d.: la détermination de l'intervalle de température auquel la masse fondue a le même indice de réfraction que celui d'une poudre de verre) est une excellente méthode d'identification, puisque la variation des intervalles de température trouvés pour des substances voisines a la même valeur et pour des substances non voisines est considérablement plus élevée que la variation de leur point de fusion.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Wert neuerer Methoden zur Identifizierung organischer Stoffe mit Hilfe des Mikroschmelzpunktapparats wird untersucht, wobei 3 Gruppen nah verwandter Stoffe (Benzoësäurederivate, Barbitursäurederivate und Sulfonamide) benutzt werden.

Die Versuche zeigen, dass eine Kombination der Schmelzpunktsbestimmung mit der Wahrnehmung der Sublimierung und Umwandlung während des Erhitzens, und ausserdem mit der Beobachtung der Umwandlung kristallisierter Schmelztropfen usw. sehr deutlich den Wert der Bestimmung erhöht.

Die Bereitung von Derivaten aus Mengen unter 1 mg kann schneller und einfacher ausgeführt werden als die Bereitung grösserer Mengen. Die Schmelzpunktsbestimmung der Derivate ist für die Identifizierung der betreffenden Stoffe von grösstem Wert.

Andererseits wurde festgestellt, dass die Schmelzpunktsbestimmung von eutektischen Gemischen des in Frage kommenden Stoffes mit einer Probesubstanz von viel geringerem Wert als Identifizierungsmethode ist, wenn eine Möglichkeit für das Auftreten einer Anzahl nah verwandter Stoffe, die denselben Schmelzpunkt haben, besteht; derartige Stoffe haben oft denselben eutektischen Schmelzpunkt mit derselben Probesubstanz.

Die Bestimmung des Brechungsindex geschmolzener Stoffe (d.h. die Bestimmung des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die geschmolzene Masse denselben Brechungsindex wie Glaspulver von bekanntem Brechungsindex hat) ist eine ausgezeichnete Identifizierungsmethode, da die Streuung der Temperaturintervalle, die bei verwandten Stoffen gefunden werden, von derselben Grösse, und bei nicht verwandten Stoffen, bedeutend höher ist, als die Streuung ihrer Schmelzpunkte.

REFERENCES

[1] G. Klein, *Mikrochemie*, Pregl Festschr., (1929) 192.
[2] L. Kofler and H. Hilbck, *Mikrochemie*, 9 (1931) 38; L. Kofler, *ibid.*, 15 (1934) 242.
[3] L. and A. Kofler, *Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie*, Wien-Leipzig, 1936.
[4] L. Kofler, *Mikrochemie*, 22 (1937) 241.
[5] L. Kofler, *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen*, Berlin 1942.
[6] F. Reimers, *Dansk Tidsskr. f. Farm.*, 14 (1940) 145.
[7] R. Fischer and W. Paulus, *Arch. Pharm.*, 273 (1935) 83.
[8] F. Reimers, *Dansk Tidsskr. f. Farm.*, 15 (1941) 281.
[9] L. and A. Kofler, *Angew. Ch.*, 53 (1940) 434.
[10] L. Kofler and M. Brandstätter, *Ber.*, 75 (1942) 496.
[11] M. Brandstätter, *Z. physik. Ch.* (*A*), 191 (1942) 227.
[12] L. Kofler, *Mikrochemie*, 22 (1937) 241; L. Kofler and H. Ruess, *Chemie der Erde*, 11 (1938) 590; L. Kofler, *Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen*, Berlin 1940.
[13] K. A. Jensen and F. Lundquist, *Dansk Tidsskr. f. Farm.*, 14 (1940) 208.
[14] A. and L. Kofler, *Chemie der Erde*, 13 (1940) 316.

Received October 27th, 1947

POLAROGRAPHIE DES PERIODATES

APPLICATIONS ANALYTIQUES

par

P. SOUCHAY

Laboratoire d'enseignement pratique de Chimie générale. Sorbonne, Paris (France)

INTRODUCTION

Des dérivés oxygénés de l'iode, seuls les iodates ont été étudiés au polarographe, d'abord par RYLICH en 1935[5], puis ORLEMAN-KOLTHOFF[3] en 1942, qui ont souligné en particulier la forte influence du p_H et des cations polyvalents sur les valeurs du potentiel de réduction.

Nous nous proposons dans ce travail:

1. D'examiner le comportement des periodates à l'électrode à gouttes, et d'en déduire quelques applications analytiques intéressantes.

2. De donner des indications, malgré leur instabilité, sur le mode de réduction des hypoiodites. Nous y ajoutons des mesures de cinétique de leur décomposition, non pas dans l'intention d'apporter des éléments nouveaux dans l'étude d'un phénomène qui a déjà fait l'objet de bien des recherches et dont le mécanisme reste à l'heure actuelle fort obscur,* mais surtout pour montrer quels services la polarographie peut rendre dans l'étude des systèmes à évolution rapide, en permettant de suivre cette évolution de façon instantanée.

I. RÉDUCTION DES PERIODATES

Nous avons utilisé au départ une solution M/10 en periodate, préparée par pesée de KIO_4 pur, que nous délayons dans l'eau, et auquel nous ajoutons suffisamment de potasse pour le dissoudre complètement; on ajuste ensuite au volume désiré, avec de l'eau.

A partir de cette solution, nous avons préparé les solutions polarographiées, généralement 4.10^{-3} en periodate, en prélevant 2 ml que nous additionnons de solution d'électrolyte indifférent, ou tampon, et éventuellement de colloïde suppresseur, et nous complétons à 50 ml. A moins d'indications contraires, la cellule à polarographie est en série avec une électrode à calomel saturée, ce qui fait que les abscisses de nos courbes représentent les potentiels par rapport à cette électrode.

---

* Consulter par exemple: PASCAL, *Traité de chimie minérale*, tome 1.

Bibliographie p. 29.

Forme des courbes

L'emploi de tampon* au carbonate-bicarbonate permet d'obtenir des paliers bien formés, même en l'absence de colloïde suppresseur, pourvu que le p_H ne soit pas trop élevé.

La courbe 4 Fig. 1 présente 2 paliers: le premier est déjà formé au potentiel 0, car la première vague a lieu aux potentiels positifs; la seconde vague a lieu pour des potentiels bien plus négatifs, et les 2 paliers se trouvent ainsi très nettement séparés. Cette deuxième vague est due à la réduction de l'iodate en iodure:

$$I^{+5} + 6e \rightarrow I^{-1}$$

car on obtient une vague identique en hauteur et position, en remplaçant le periodate par un iodate à la même concentration.

De la figure, il est facile de déduire que le premier palier correspond à la réduction du periodate en iodate:

$$I^{+7} + 2e \rightarrow I^{+5}$$

car s'il en est ainsi sa hauteur doit être le $^1/_3$ de celle de la deuxième vague, à sensibilité égale, ce qui est exactement le cas (25 mm contre 75 mm).

Lorsque le p_H croît, la hauteur du premier palier ne se maintient pas, elle décroît lorsque le potentiel augmente, et se fixe à une valeur moindre, d'autant plus faible que le p_H est plus élevé, jusqu'à devenir quasi nulle pour une alcalinité supérieure à KOH M/10, ainsi que le montre la Fig. 1.

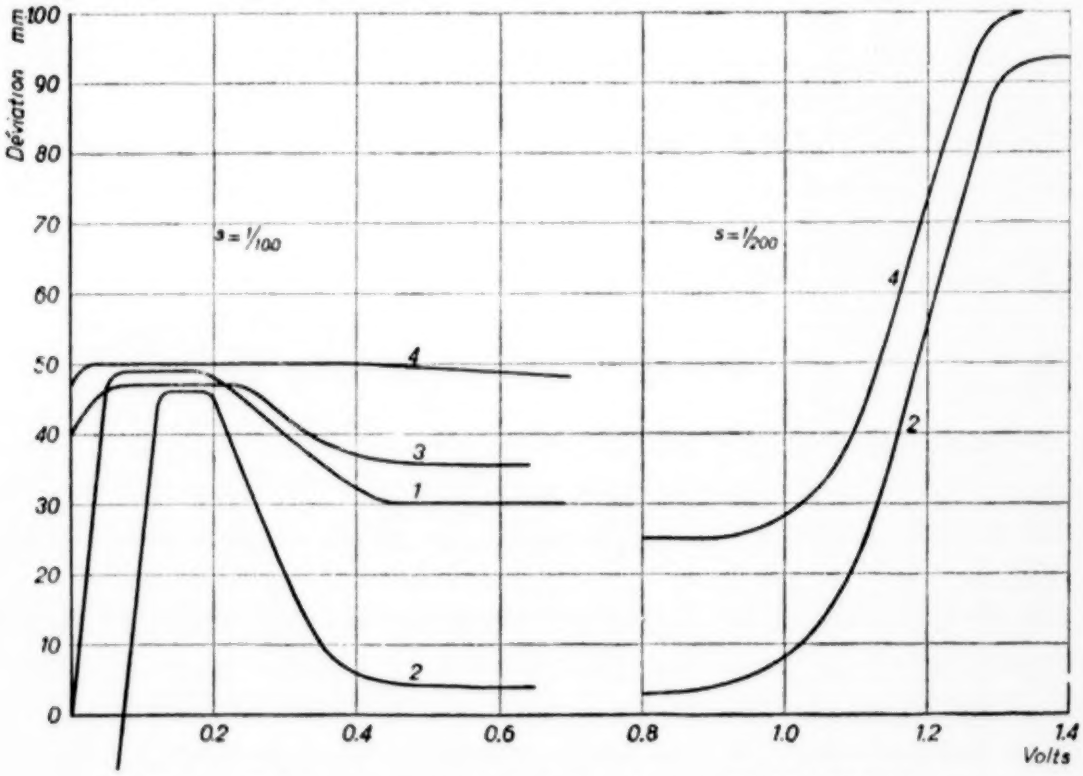


Fig. 1. Polarogrammes dans les mélanges K_2CO_3-$KHCO_3$

---

* Nous savons que pour la réduction des anions nécessitant l'intervention d'ions H^{+1}, l'emploi d'un tampon est recommandé pour régulariser leur concentration au voisinage de la goutte.

Bibliographie p. 29.

Courbe 4*: 2 ml KIO_4 M/10 + 5 ml $HKCO_3$ 3M + 5 ml K_2CO_3 5.7M + 2 ml gélatine 2 % pour 50 ml
Courbe 3: 2 ml KIO_4 M/10 + 1 ml $HKCO_3$ + 10 ml K_2CO_3 } + 2 ml
Courbe 1: 2 ml KIO_4 M/10 + 0 ml $HKCO_3$ + 10 ml K_2CO_3 } gélatine
Courbe 2: 2 ml KIO_4 M/10 + 2 ml KOH 3M + 10 ml K_2CO_3 } pour 50 ml

Il est digne de remarque que le deuxième palier (somme des première et deuxième vagues) a la même hauteur que si le premier palier était normal, ce qui implique une hauteur de la deuxième vague supérieure à la normale, puisqu'elle débute à un palier inférieur.**

Une décroissance telle que celle du premier palier à p_H élevés, est un phénomène digne de remarque, quoique non exceptionnel. On l'explique d'ordinaire par l'apparition d'un film de substance insoluble aux abords de l'électrode, ce qui accroît la résistance du circuit; cependant dans le cas présent nous ne voyons pas quelle serait la nature d'un tel film, et l'explication de ce phénomène reste à trouver. Elle devra tenir compte des faits suivants:

1. La particularité envisagée n'apparaît qu'à partir d'un certain voltage.
2. Elle ne se manifeste qu'aux p_H élevés, et d'autant plus que l'alcalinité est plus forte.
3. Son importance (diminution relative de la hauteur du palier) n'est pas sensiblement influencée par la concentration en periodate, ainsi que nous l'avons constaté en opérant sur des concentrations 3, 6 et 10 fois plus faibles.

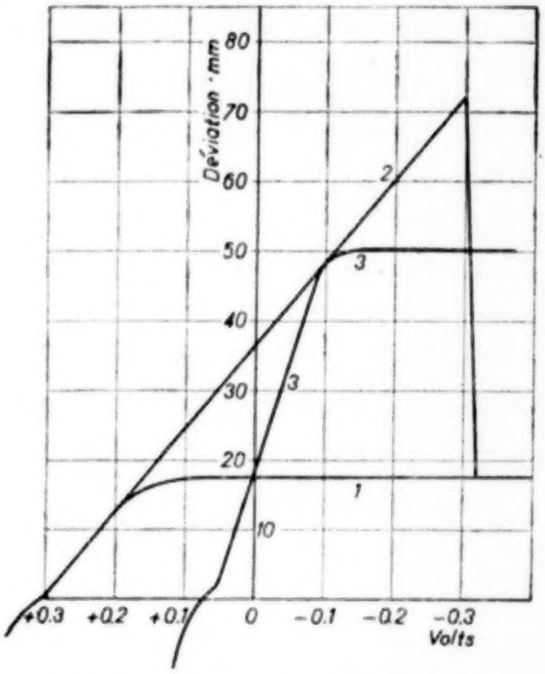


Fig. 2. Courbe 1: $p_H = 5.5$ en présence de thymol, 5 = 1/300; Courbe 2: Idem sans thymol; Courbe 3: $p_H = 10.8$, s = 1/100

Variations du potentiel de demi-vague avec le p_H

Puisque la première vague est inaccessible dans les conditions opératoires utilisées jusqu'alors, à cause de son potentiel trop positif, nous avons remplacé l'électrode de référence au calomel saturée par une électrode à sulfate de sodium normale, de 0.4V plus positive, ce qui permet de reculer d'autant le champ exploré: dans ces conditions, il nous a été possible d'obtenir cette vague, et par suite de mesurer le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$*. Nous nous sommes surtout attachés à rechercher sa variation avec le p_H en effectuant des polarogrammes dans divers mélanges tampons:

---

* Pour les proportions de $HKCO_3$ plus élevées (en particulier $HKCO_3$ pur), les courbes sont tout aussi bonnes que la courbe 4.

** Pour les milieux alcalins (Courbes 1, 2), le potentiel de réduction est reculé, si bien que la première vague apparaît; son début n'est pas perceptible, car il y a interférence avec la vague anodique des ions OH^{-1}.

Bibliographie p. 29.

Phosphate dipotassique M/3 + potasse (p_H 10.8–11.8)
Acide borique M/5 + potasse (p_H 8–10.5)
Phosphates mono et dipotassiques M/5 (p_H 5.8–8)
Acide acétique — acétate de potassium M/3 (p_H 3.7–5.6)
Acide chloracétique — chloracétate de potassium M/3 (p_H 1.7–3.7)
Acide sulfurique de concentration voulue (p_H 0–1.2)

Dans ces conditions opératoires, nous avons été gênés aux p_H inférieurs à 8.5 par un maximum opiniâtre dont seule l'addition de 2 ml de solution alcoolique de thymol à 2 % (sur un volume total de 50 ml) a pu nous débarrasser.

La courbe 3 Fig. 2 est obtenue à p_H 9.6.

Les courbes 1 et 2 sont obtenues à p_H 4.6, la première avec addition de thymol, la seconde sans thymol.

La Figure 3 représente les variations de $E_{1/2}$ en fonction du p_H: on y distingue 2 régions: aux $p_H < 5$, la variation est d'environ 22 mV par unité p_H; au-dessus,

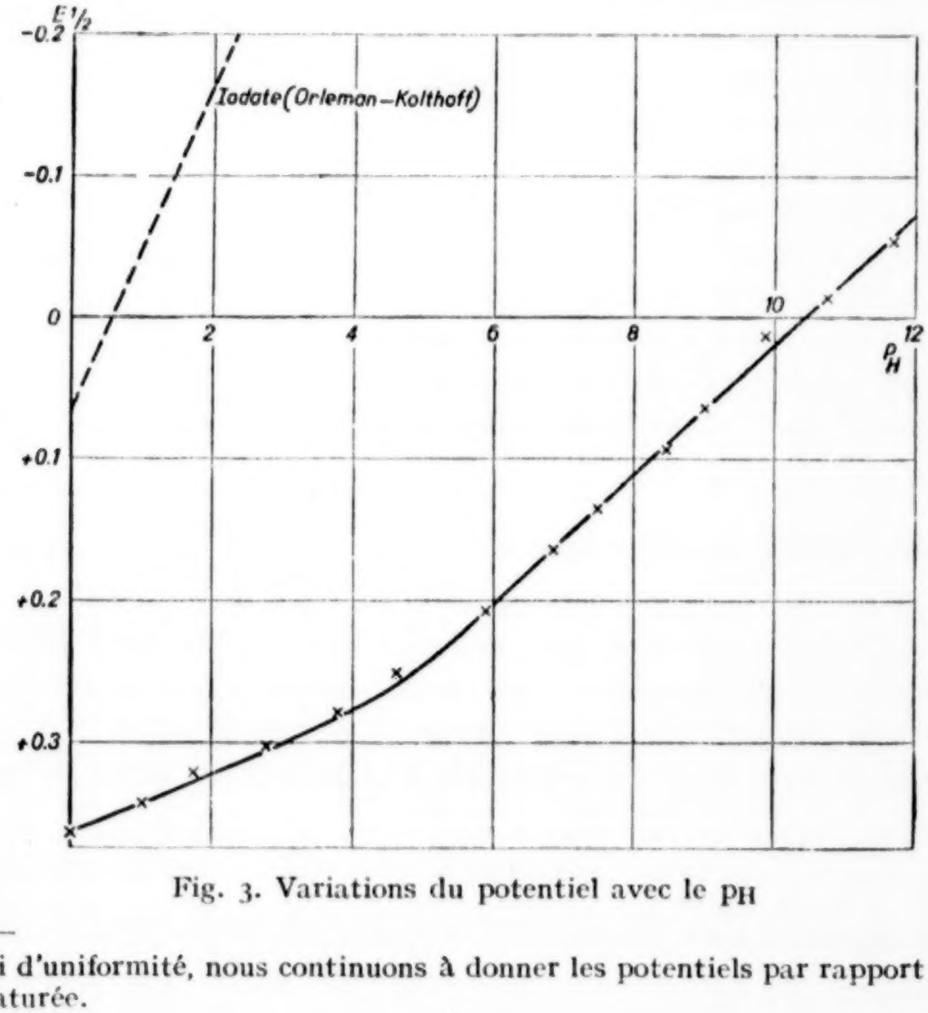


Fig. 3. Variations du potentiel avec le p_H

---

* Par souci d'uniformité, nous continuons à donner les potentiels par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Bibliographie p. 29.

elle est d'environ 45 mV*; nous remarquons que ces variations sont beaucoup plus faibles que pour l'iodate (115 mV à $p_H < 6$; 440 mV entre 6 et 8, par contre constance au-dessus de 9)[3]: en conséquence, jusqu'à p_H 9, les 2 vagues du periodate s'écartent de plus en plus lorsque le p_H croît.

Proportionnalité hauteur-concentration

Nous avons reconnu que la hauteur de la première vague (vague du periodate) était bien proportionelle à la concentration: ainsi, en prenant des quantités diverses de solution de periodate 0.1 M, ajoutant 10 ml de $HKCO_3$ 3 M, 1 ml de K_2CO_3 5.7 M, 2 ml de gélatine à 2 % et complétant à 50 ml, nous obtenons les chiffres suivants** (après barbotage d'azote et correction du courant résiduel aux faibles concentrations).

concentration	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$
sensibilité	1 : 150	1 : 30	1 : 20	1 : 5
hauteur mm	70½	70	21	17½
hauteur rapportée à une sensibilité de 1/30	352½	70	14	2.9

Quant à la deuxième vague (réduction de l'iodate), les auteurs cités ont prouvé sa proportionnalité hauteur-concentration, que nous avons vérifiée. De plus, nous avons constaté (sauf en milieu alcalin, à cause de l'accident mentionné) que sa hauteur est *rigoureusement* le triple de celle de la première.

2. APPLICATION A QUELQUES DOSAGES

Les considérations qui précèdent montrent que le dosage simultané des iodates et periodates est aisé: dans le polarogramme obtenu, la hauteur de la première vague est proportionelle à la concentration en periodate, et la hauteur de la deuxième diminuée de 3 fois, la hauteur de la première, est proportionelle à la concentration en iodate. Les concentrations sont faciles à déterminer à l'aide d'un étalonnage préalable, qui sera rapide grâce à la parfaite proportionnalité hauteur-concentration.

En tant que microméthode, la polarographie sera en particulier tout indiquée pour le dosage de traces de periodates dans les iodates et inversement, problèmes difficiles à résoudre par voie chimique, et généralement peu précis, car procédant par différence.

a. Dosage de petites quantités de periodate dans un iodate

Prendre un échantillon de 0.2 à 5 g d'iodate (suivant l'importance de la teneur en periodate), que l'on chauffe* avec environ 35 ml d'eau, acidifiée par quelque gouttes de HNO_3 (si c'est un sel sodique**) ou alcalinisée par quelques gouttes de KOH (si c'est un sel potassique***). Après refroidissement, ajouter 10 ml de $HKCO_3$ 3 M (et 1 ml de K_2CO_3 5.7 M dans le cas d'un sel de sodium pour neutraliser HNO_3), puis 2 ml de gélatine à 2%. Polarographier entre 0.05 et 0.25V, après avoir complété à 50 ml, noter la hauteur h du palier.

---

* Les mesures n'ont pas été poursuivies au delà de 11.7, à cause de l'interférence de la vague des ions OH^{-1}, et du mauvais palier déjà signalé.

** Polarographie entre 0.05 et 0.25V, (par rapport à une électrode au calomel, en série) donnant un palier constant; hauteur déterminée par rapport au o du galvanomètre.

Recommencer le même dosage en ajoutant une quantité connue p de periodate (du même ordre de grandeur que la quantité à doser); soit h' le nouveau palier, la quantité de periodate contenue dans la prise d'essai est: $x = p \frac{h}{h'-h}$.

Par cette méthode, une prise d'essai de 5 g de $NaIO_3$ contenant 0.2 mg de $NaIO_4$ (soit 0.004 %) donne encore une hauteur de palier de l'ordre de 10 mm à la sensibilité ½.

b. Dosage de petites quantités d'iodate dans un periodate

La quantité d'iodate, qui est faible, s'obtenant ainsi que nous l'avons montré par différence entre 2 nombres qui ici seraient élevés à cause de la forte proportion de periodate, nous devons éliminer la plus grande partie de celui-ci si nous voulons obtenir une bonne précision. En choisissant un milieu tamponné de p_H assez élevé, et riche en ions Na^+[1], on précipite la presque totalité du periodate à l'état de sel disodique: le mélange tampon utilisé est 5/3 M en acide acétique et 4 M en acétate de sodium.

Mode opératoire

Prendre un échantillon de 0.4 à 4 g, le dissoudre en le chauffant légèrement avec 10 ml HNO_3 au ½ (cas d'un sel de Na) ou 10 ml KOH au ⅓ (cas d'un sel de K); après refroidissement, compléter à 50 ml avec le mélange tampon (après avoir ajouté au préalable 6–7 ml de lessive de soude environ 10 M dans le cas du sel de Na). Il se forme un précipité abondant de periodate de sodium; le laisser déposer et polarographier, sans filtrer, le liquide surnageant, entre 0.35 et 0.9 V. Dans ces conditions la concentration en periodate est minime, et souvent même pratiquement nulle; il en va de même de la hauteur h_1 du palier; soit h_2 la hauteur de la vague de réduction de l'iodate: la hauteur H de vague due à la quantité d'iodate effectivement présent est: h_2-3h_1. En ajoutant une quantité connue p de iodate, la hauteur passe de h_2 à h'_2, et la hauteur due à l'iodate devient $H' = h'_2-3h_1$; on en déduit:

$$x = p \frac{H}{H'-H} = p \frac{h_2-3h_1}{h'_2-h_2}$$

---

* Ne pas faire bouillir afin d'éviter toute décomposition du periodate.

** Le periodate acide de sodium est seul soluble.

*** Afin de solubiliser éventuellement le periodate monopotassique peu soluble.

Bibliographie p. 29.

Exemple et vérification

a. Une prise d'essai de 4 g de KIO_4 pur à laquelle nous avons ajouté intentionnellement 0.5 ml de $NaIO_3$ M/10 traitée de la façon précédente donne pour le periodate restant en solution un palier de 17 mm, suivi d'une vague de 79 mm (Fig. 4, courbe 1); l'iodate présent correspond donc à une hauteur de 79–51 = 28 mm; or, en polarographiant notre prise de 0.5 ml d'iodate, en l'absence de periodate (Fig. 4, courbe 2), nous trouvons une hauteur de 27½ mm, ce qui justifie le mode opératoire indiqué.

b. Un échantillon commercial de 4 g de periodate de sodium traité comme précédemment donne un palier nul pour le periodate suivi d'une vague de 20 mm (sensibilité : 1/150) qui s'établit à 50 mm dans un deuxième essai où l'on avait ajouté 0.5 ml de $NaIO_3$ M/10 (soit 9.9 mg).

La quantité de $NaIO_3$ contenue dans la prise d'essai est donc:

$$9.9 \cdot \frac{20}{50-20} = 6.6 \text{ mg soit } 0.16\,\%$$

Les quantités minimes dosables sont du même ordre que pour les periodates, car si la précision tend à diminuer parce que nous sommes souvent obligés de faire la différence entre 2 lectures res (d'ailleurs dans de bonnes conditions), elle se trouve par contre augmentée par la sensibilité des mesures résultant de ce que 1 molécule d'iodate exige 6 faradays pour sa réduction, circonstance qui influe favorablement sur la hauteur des vagues.

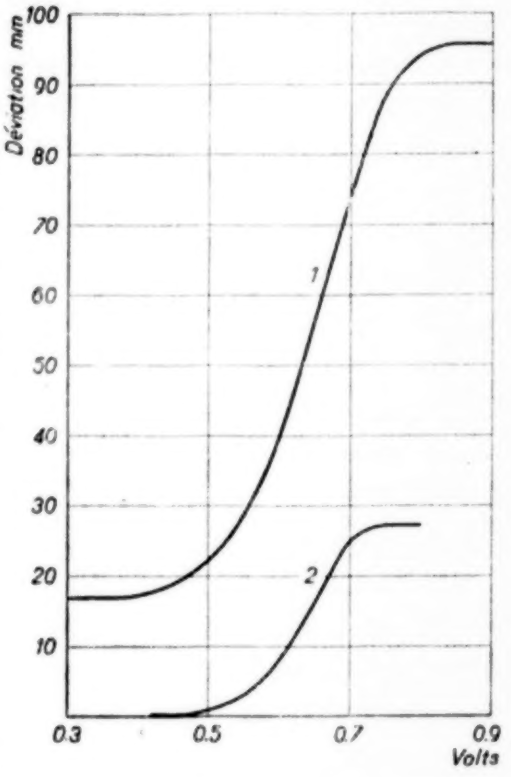


Fig. 4. Dosage d'un iodate dans un periodate, s = 1/100

On notera que la détermination des faibles quantités d'iodates dans les periodates présente beaucoup d'intérêt, à cause de l'emploi croissant de ces derniers en analyse oxydimétrique et pour le dosage du potassium: les méthodes utilisées jusqu'ici étaient pour les très faibles quantités peu précises, ou qualitatives (WILLARD-THOMPSON)[7].

c. Dosage polarographique du potassium

Récemment, WILLARD-BOYLE[8] ont mis au point une méthode de dosage du potassium, par précipitation à l'état de KIO_4, puis pesée ou volumétrie du précipité. Elle semble pleine de promesses parce qu'elle est rapide, précise, exige de faibles prises d'essai (jusqu'à 0.5 mg de K) et s'accommode de la présence d'un certain nombre de métaux étrangers: on peut opérer en présence d'environ 100 fois la quantité de Na; les auteurs donnent d'ailleurs les résultats de nombreux essais systématiques.

Nous avons songé, pour les faibles quantités de précipité, à remplacer la micropesée ou volumétrie, par la polarographie: nous avons déjà montré que la hauteur des paliers du periodate est parfaitement proportionnelle à sa concentration; dans le cas présent cette hauteur sera proportionnelle à la teneur en potassium, puisque le précipité donné par la méthode de Willard-Boyle est quantitatif et a une composition définie[*]. L'avantage de notre procédé réside dans sa rapidité et sa sensibilité, car si nous mesurons la hauteur du deuxième palier, nous avons une correspondance de 8 faradays par atome K.

1. Nous avons d'abord opéré sur des quantités de KIO_4 pur correspondant à 0.5–10 mg de K, afin de vérifier à nouveau la proportionnalité qui est aussi parfaite que dans nos essais précédents sur le periodate.

Traiter le KIO_4 par 1–2 ml de potasse 2 M en agitant, pour le dissoudre. Ajouter 15 à 20 ml de $HKCO_3$ et 2 ml de gélatine à 2 %, ajuster à 50 ml, polarographier soit de 0.05 à 0.25 V, soit de 1.35 à 1.5 V, ce qui donne des paliers bien horizontaux; dans le deuxième cas, la hauteur est quadruple du premier.

Une quantité de K aussi faible que ½ mg donne (entre 0.05 et 0.25 V) un palier de l'ordre de 26 mm (sensibilité 1/10).

2. Nous avons ensuite opéré des dosages complets, suivant une technique tout à fait analogue à Willard–Boyle, sauf le remplacement de la pesée ou volumétrie par le dosage polarographique, qui à ce stade ne demande guère plus de 5 minutes (à partir du moment où le précipité est isolé par centrifugation et lavé).

La prise d'essai (transformée en nitrates si elle contient des chlorures) évaporée à sec, et contenant de ½ à 10 mg de K, est dissoute dans 4 ml d'eau; ajouter 1 g d'acide periodique[**] (2 g si la quantité de K est inférieure à 1.5 mg) dissous dans 3 ml d'eau; agiter 3–4 minutes, puis ajouter 90 ml d'un mélange à parties égales d'alcool exempt d'aldéhyde et d'acétate d'éthyle; agiter ½ heure vers 0°. Centrifuger en lavant à l'acétate d'éthyle refroidi à 0°. Redissoudre le précipité dans 1–2 ml de KOH 2 M en agitant, ajouter 15–20 ml de $HKCO_3$ 2 M et 2 ml de gélatine à 2 %, ajuster à 50 ml et polarographier comme déjà indiqué. Les incompatibilités sont évidemment les mêmes que dans la méthode originale; l'étalonnage peut se faire à l'aide de KIO_4, mais s'il se fait par mesure des hauteurs de paliers provenant de précipités obtenus à partir de prises d'essais de teneur connue en K, nous pouvons doser jusqu'à 0.2 mg de K.[***] La précision est d'environ 3–4 %

---

[*] Une méthode basée sur le même principe est utilisée pour le dosage [1] par redissolution du précipité d'acétate triple d'uranyle et polarographie de l'uranyle.

[**] L'acide periodique est préparé par la méthode de Partington-Bahl[4], à cette variante près que l'iodate de sodium de départ est obtenu par dissolution de KIO_4 (sel que l'on peut se procurer dans le commerce facilement à l'état pur) dans une solution diluée et tiède de KOH, précipitation par un excès de $NaNO_3$, et lavage à l'eau froide.

[***] Nos courbes d'étalonnage cessent d'être linéaires au-dessous de 0.6 mg, par suite de pertes, mais le fait que nous opérions par comparaison nous permet de descendre à 0.2 mg, ce qui ne serait pas possible par étalonnage à l'aide de KIO_4 seulement.

Bibliographie p. 29.

au-dessous de 0.6 mg, 2 % de 0.6 à 2 mg, et mieux que 1 % au-dessus, à condition que les précipitations des échantillons inconnus et de ceux servant à l'étalonnage aient été faites dans des conditions assez voisines, et que les comparaisons de hauteur des paliers se rapportent bien à une même température, précaution d'un usage d'ailleurs courant en polarographie. Durée totale du dosage: environ 1 heure.

3. LES HYPOIODITES

Nous avons essayé de compléter nos connaissances sur le comportement polarographique des ions iodés par l'étude des hypoiodites.

L'action de l'iode sur un alcali donne naissance à un mélange d'iodure et d'hypoiodite:

$$I_2 + 2KOH \rightarrow KIO + KI + H_2O \quad (1)$$

Ce dernier n'est pas stable et se décompose assez rapidement en iodure et iodate:

$$3KIO \rightarrow KIO_3 + 2KI \quad (2)$$

a. Polarographie

Nous avons préparé une solution d'iode dans KI 0.6 N en iode et 1.2 M en KI Nous avons mélangé 2 ml de cette solution avec 20 ml de soude 10 M, et complété à 50 ml (après addition de 1 ml de tylose à 2 %). L'équation(1) montre que nous réalisons ainsi une solution d'hypoiodite $12 \cdot 10^{-3}$ M; nous polarographions immédiatement*, ce qui donne la courbe 1, Fig. 5. Le début de la vague est masqué par la vague anodique de l'iodure dont la présence est inévitable, mais vers 0.3V on atteint le palier, qui se prolonge sans autre accident; sa hauteur est la même que la hauteur de celui de l'iodate à concentration 3 fois moindre, ce qui implique l'intervention de 2 faradays dans le processus de réduction (puisque l'iodate en exige 6), qui aboutit à l'iodure:

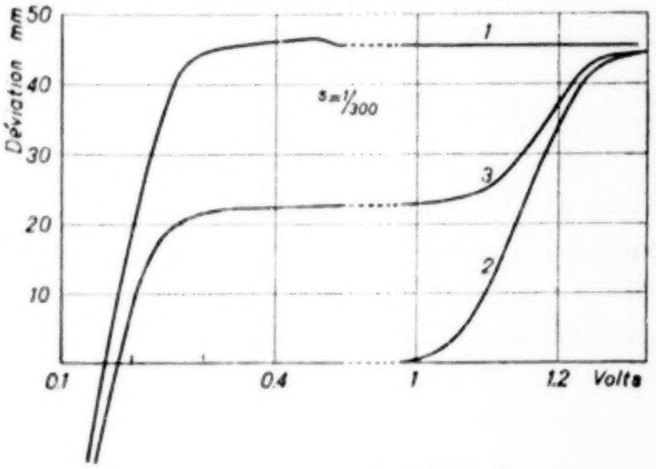


Fig. 5. Polarogrammes de solutions d'hypoiodites d'âges divers

$$I^{+1} + 2e \rightarrow I^{-1}$$

Si nous recommençons la polarographie de cette solution après quelques heures, nous constatons que la vague a été reportée vers des potentiels bien plus négatifs sans que sa hauteur ait sensiblement changé (courbe 2, Fig. 5). L'explication en est facile si l'on se reporte à l'équation(2): la nouvelle vague est due à la formation

---

[*] En particulier nous n'avons pas ici le temps de faire un barbotage de gaz inerte, mais, vu la forte concentration de KIO, et la faible sensibilité utilisée, la vague de l'oxygène est peu gênante.

Bibliographie p. 29.

d'iodate, et nous concevons que sa hauteur reste la même puis que 3KIO (qui exigent $3 \cdot 2 = 6$ faradays pour leur réduction) donnent naissance à $1\,KIO_3$ (qui exige 6 faradays). C'est aussi la preuve que la réaction(2) est quantitative et n'est pas perturbée par d'autres réactions secondaires.

La courbe 3, Fig. 5 représente le système en cours d'évolution: environ 50% d'hypoiodite sont détruits.

Nous n'avons pu rechercher les variations du potentiel de demi-vague avec le p_H, puisqu'il est inaccessible; d'ailleurs, lorsque l'alcalinité diminue, la décomposition devient si rapide que le temps n'est pas suffisant pour exécuter un polarogramme. Nous avons vérifié la proportionnalité hauteur-concentration.

b. Vitesse de décomposition

La polarographie permet de suivre facilement la décomposition de l'hypoiodite en mesurant, à potentiel fixe (nous avons choisi 0.6 V) la hauteur du palier en fonction du temps. Cette manière d'opérer évite tout dosage chimique*, lequel nécessite des prises d'essai rapides et fréquentes dans un système à évolution aussi rapide; d'autre part, nous ne sommes pas certains que les réactifs de titrage ne modifient pas la composition du système au moment de leur addition, ou de ne pas titrer des produits secondaires autres que la substance principale.

Mode opératoire

Dans une fiole jaugée de 50 ml, nous introduisons les quantités nécessaires de KOH et électrolytes de façon à obtenir (après ajustage à 50 ml) la concentration voulue en ceux-ci; nous ajoutons 1 ml de tylose à 2%, puis 2 ml de la solution d'iode dans KI**, nous complétons à 50 ml et mesurons rapidement la hauteur du palier à 0.6 V. La destruction de l'hypoiodite qui, avons nous montré, aboutit quasi totalement à la formation d'iodure et iodate, est suivie par diminution de la hauteur h du palier (exprimée en mm après correction du courant résiduel) en fonction du temps t (exprimé en minutes).

Résultats

Ainsi que nous l'avons spécifié dans notre introduction, nous ne prétendons pas ici étudier systématiquement le phénomène, qui a fait l'objet d'un nombre important de travaux, ce qui n'est d'ailleurs pas dans l'esprit de ce travail, mais prouver qu'on peut établir ou retrouver facilement les influences déterminant l'allure de la réaction.

a. Remarquons d'abord la vitesse élevée de destruction de l'hypoiodite: le titre a déjà baissé de moitié au bout de 25 minutes dans KOH 3 M ou 5 minutes dans

---

[*] Nous avions adopté un principe analogue dans nos études de cinétique de formation ou de destruction des iso- et hétéropolytungstates[6].

[**] Ce qui correspond, dans toutes nos expériences, à une concentration initiale de 12.10^{-3} en hypoiodite.

Bibliographie p. 29.

KOH M/5 (ces temps se trouvant encore diminués en présence de fortes quantités d'iodure) : ceci explique que la recherche du magnésium par la réaction de SCHLAGDENHAUFEN doive utiliser une solution récente.

b. Les courbes obtenues (Fig. 6) en portant 50/h en fonction de t sont toutes sensiblement des droites, preuve que la vitesse est proportionelle au carré de la concentration en hypoiodite*, résultat déjà connu.

c. La vitesse de réaction est sensiblement proportionnelle à la concentration d'iodure, comme le montre la comparaison des coefficients angulaires des droites 1, 2, 3, 4, correspondant à des solutions 3 M en KOH et respectivement 0.05; 0.125; 0.25 et 0.625 M en KI.

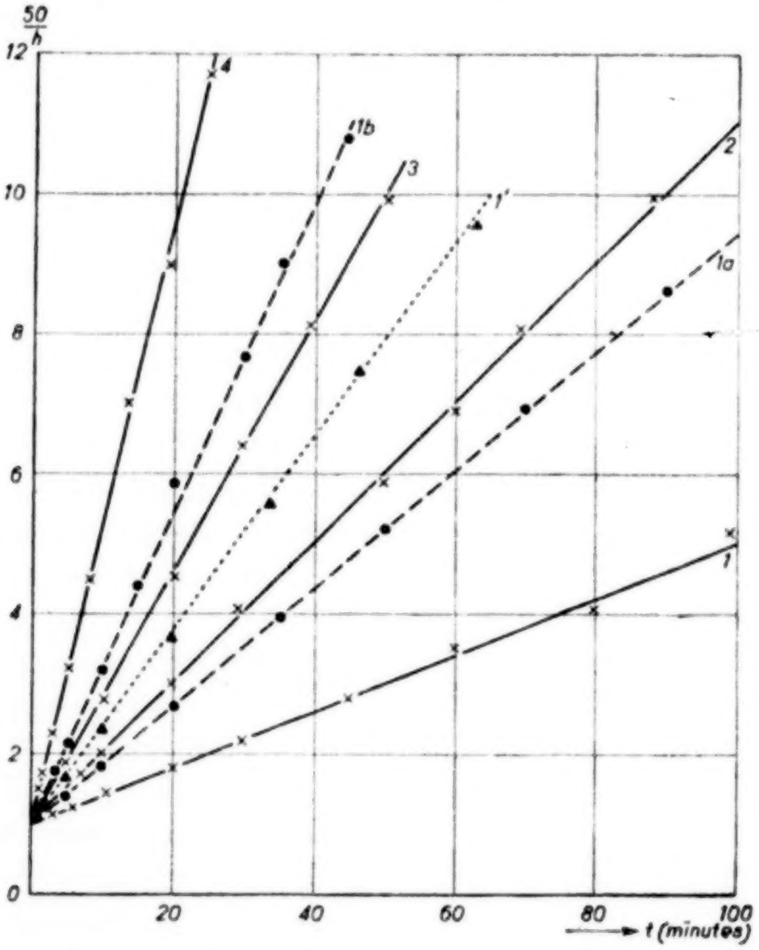


Fig. 6. Vitesses de réactions dans divers milieux à 15°

d. La vitesse de réaction croît lorsque l'alcalinité diminue, mais moins vite que si elle était inversement proportionnelle à la concentration en ions OH^{-1}, ainsi qu'on l'admet parfois.** On s'en rend compte par la comparaison des coefficients angulaires de courbes I, Ia, et Ib, correspondant à des solutions toutes 0.05 M en KI, mais respectivement 3 M, 3M/4 et M/5 en KOH*.

---

* L'excès d'iodure introduit est tel que sa concentration peut-être considérée comme sensiblement constante dans le cours de la réaction, qui en libère $^2/_3$ de mol par mol d'hypoiodite.

** Remarquons que, récemment, CHOH-HASLI et WHITE, *J. Am. Ch. Soc.*, 65 (1943) 335, concluent à la proportionnalité entre vitesse et inverse de la concentration en ions OH^{-1}. En réalité un examen plus approfondi de leurs résultats montre qu'ils vérifient notre point de vue, et non le leur.

Bibliographie p. 29.

c. Nous avons vérifié sur les courbes 1 et 1′ toutes deux 3 M en KOH, mais la dernière étant de plus 2 M en K_2CO_3, l'affirmation de LIÉVIN[2] d'après lequel la présence de sel d'acides faibles (Na_2CO_3, Na_3PO_4) accélère le phénomène.

Ainsi que ces quelques essais peuvent en donner une idée, le mécanisme de ces réactions est loin d'être élucidé, mais nous sommes persuadés que, par les facilités qu'elle nous offre, la polarographie nous permettra de réels progrès dans cette voie; nous envisageons, dès maintenant, l'étude, par ce moyen, de l'hydrolyse alcaline de certains dérivés iodés (chlorures d'iode).

4. QUELQUES PROBLÈMES ACCESSOIRES

a. Nous avons étudié les dosages des mélanges iodate-periodate et iodate-hypoiodite. Nous dirons quelques mots du dosage periodate-hypoiodite dont l'éventualité peut se présenter en particulier dans les recherches d'hydrolyse citées plus haut (ainsi que le dosage hypoiodite-hypochlorite). Nous avons vérifié que le periodate n'agissait pas sur l'hypoiodite à la température ordinaire: en effet, dans la solution correspondant à la courbe 1, Fig. 6, nous avons ajouté du periodate en quantité telle que sa concentration soit $10 \cdot 10^{-3}$. Nous examinons la hauteur du palier de l'hypoiodite, à 0.6 V**, ainsi que sa vitesse de destruction qui restent les mêmes qu'en l'absence de periodate, preuve qu'il n'y a pas d'action, et que le dosage d'hypoiodite en présence de periodate est possible dans ces conditions sans précaution spéciale.

b. En ce qui concerne le dosage d'un mélange hypochlorite-hypoiodite, nous avons constaté que l'hypochlorite se comporte au polarographe d'une manière très analogue à l'hypoiodite, mais sa stabilité est incomparablement plus forte. On polarographiera donc la solution aussitôt après sa préparation: la hauteur du palier donnera la somme hypochlorite + hypoiodite. La même opération effectuée quelques heures après donnera un palier moins élevé correspondant à l'hypochlorite seul.

CONCLUSIONS

Dans le domaine que nous venons d'étudier, la polarographie se révèle donc efficace pour résoudre nombre de problèmes concernant l'analyse, ou l'étude de certaines solutions à évolution rapide. Ajoutons-y la promesse d'emploi dans divers dosages oxydimétriques où les periodates semblent avoir une part de plus en plus grande, s'étendant même à la chimie organique (dosage des polyols).

---

* La dernière est en outre 3M/4 en KCl pour que la face ionique ne soit pas trop différente de celle des autres.

** Au début de notre travail, nous avons montré que le periodate ne donne aucun palier, à ce potentiel, en milieu aussi alcalin que celui où se forme l'hypoiodite.

Bibliographie p. 29.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous étudions la polarographie des periodates, et donnons un aperçu de celle des hypoiodites. Nous appliquons la première au dosage des traces d'iodates dans les periodates et inversement; elle permet de plus d'adapter au polarographe, de façon rapide et sensible, la microméthode de dosage du potassium de WILLARD et BOYLE. Nous donnons les possibilités d'applications de la seconde aux recherches sur l'évolution des solutions d'hypoiodites et en général des systèmes instables analogues.

SUMMARY

The polarography of periodates is described and that of hypoiodites is outlined. The first is applied to the determination of traces of iodates in periodates and conversely; in addition, it allows the micro determination of potassium by the method of WILLARD and BOYLE to be adapted to the polarograph, giving a rapid and sensitive method. Possible applications of the second to the determination of hypoiodites in solution and to similar unstable systems in general are given.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Polarographie der Perjodate und geben eine kurze Übersicht über die Polarographie der Hypojodite. Erstere wenden wir zur Bestimmung von Jodatspuren in Perjodaten und umgekehrt an; sie ermöglicht es ausserdem die Mikromethode der Kaliumbestimmung von WILLIARD und BOYLE in schneller und empfindlicher Weise an den Polarograph anzupassen. Wir zeigen die Anwendungsmöglichkeiten der zweiten Methode bei Untersuchungen über die Entwicklung von Hypojoditlösungen und im allgemeinen von analogen instabilen Systemen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. CARRUTHERS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 70.
[2] O. LIÉVIN, *Compt. rend.*, 174 (1922) 868.
[3] E. F. ORLEMAN AND I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1044, 1970.
[4] J. R. PARTINGTON AND R. K. BAHL, *J. Chem. Soc.* (1934) 1086.
[5] A. RYLICH, *Coll. trav. chim. Tchécosl.*, 7 (1935) 288.
[6] P. SOUCHAY, *Ann. chim.*, 20 (1945) 73 et 96.
[7] H. H. WILLARD AND J. J. THOMPSON *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1827.
[8] H. H. WILLARD AND A. J. BOYLE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 137.

Reçu le 27 septembre 1947

UN DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU CUIVRE

par

D. MONNIER, I. PARDOVA ET P. E. WENGER

Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

Nous avons précédemment établi deux méthodes de dosage colorimétrique (spectrophotométrique): l'un pour l'anion fluorhydrique, l'autre pour le borax.

Poursuivant nos recherches dans ce domaine, nous proposons aujourd'hui une analyse rapide du cuivre.

Il existe plusieurs méthodes de dosage spectrophotométrique du cuivre: méthode à l'ammoniaque, au diéthyldithiocarbamate de sodium, à la dithizone, etc. . .

Plusieurs de ces procédés, qui donnent d'ailleurs d'excellents résultats, exigent qu'on travaille dans des limites de p_H bien déterminées. Nous proposons ici une méthode rapide, qui n'exige pas un ajustement de p_H et qui, en l'absence de fer, aluminium, molybdène, cobalt peut, en général, s'effectuer sans séparation préalable.

Elle est moins sensible que la méthode à la dithizone, mais beaucoup plus que celle à l'ammoniaque ou à l'acide chlorhydrique. Les résultats sont reproductibles, à condition, toutefois, d'effectuer les mesures colorimétriques après un temps déterminé et fixe.

I. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Une solution saturée de thiocyanate de potassium dans l'acétone dissout le chlorure de cuivre (II). Il se forme un composé cuivre-thiocyanate qui colore la solution en rouge brun. Le principal inconvénient de la méthode provient de ce que le composé obtenu n'est pas très stable. Au bout de quelques minutes déjà, on constate une légère altération de la couleur qui provient de la réduction de cuivre (II) en cuivre (I).

Néanmoins, on obtient des résultats tout à fait reproductibles, si l'on effectue la mesure colorimétrique rapidement et toujours après le même temps, 10 à 12 minutes par exemple, après le début de la mise en solution dans l'acétone.

Il est nécessaire de travailler en milieu anhydre, car, si on ajoute de très petites quantités d'eau au composé (qui est en solution dans l'acétone), on constate un affaiblissement sensible de la coloration.

2. SOLUTIONS UTILISÉES POUR L'ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Solution I: Solution à 10 % de thiocyanate de potassium dans l'acétone (solution saturée).

Solution II: Solution standard de chlorure de cuivre (II). Cette solution renferme exactement 0.368 g de cuivre par litre (dosage électrolytique).

Dans les conditions actuelles de nos recherches, la solution n'est pas assez acide pour éviter le phénomène d'hydrolyse, elle ne peut être conservée plus d'une semaine, car la concentration des ions $Cu^{\cdot\cdot}$ diminue sensiblement avec le temps.

3. CHOIX DU FILTRE

Le choix du filtre revêt une grande importance car, de lui dépend, en partie du moins, la sensibilité de la méthode et, d'autre part, un filtre convenable permet d'effectuer l'analyse en présence de certaines substances colorées. C'est ainsi que nous avons travaillé avec le filtre 4 vert, S 53 du spectrophotomètre PULFRICH. Ce filtre présente, d'une part, une absorption maximum de notre coloration et, d'autre part, il n'absorbe que faiblement les rayons verts et jaunes, ce qui permet le dosage du cuivre en présence de nickel et de chrome, si ces derniers éléments ne se trouvent pas en trop grande quantité.

4. ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Toutes les opérations doivent être conduites en milieu anhydre, le composé formé n'étant pas stable en présence d'eau.

On évapore à sec, dans de petites capsules de verre, successivement 1, 2, 3 . . . ml de la solution II. On reprend par la solution saturée de thiocyanate dans l'acétone (solution I), on filtre sur filtre sec la solution qui est parfois légèrement trouble, on lave avec la solution I jusqu'à disparition de la coloration rouge brun du filtre. Le filtrat et le liquide de lavage sont reçus dans un ballon jaugé et sec de 50 ml. On complète au trait de jauge avec la solution I, puis on effectue la mesure spectrophotométrique 10 à 12 minutes après le début de l'opération. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau ci-dessous:

TABLEAU I

Volume en ml de la solution II	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration du Cu en mg/l	3.68	7.36	14.72	22.08	29.44	36.75	44.10	51.45	58.88
D	0.42	0.59	1.265	1.89	0.855	1.065	1.27	1.47	1.69
Longueur de la cuve en cm	5	3	3	3	1	1	1	1	1
K	0.085	0.196	0.42	0.63	0.855	1.065	1.27	1.47	1.69

COURBE I

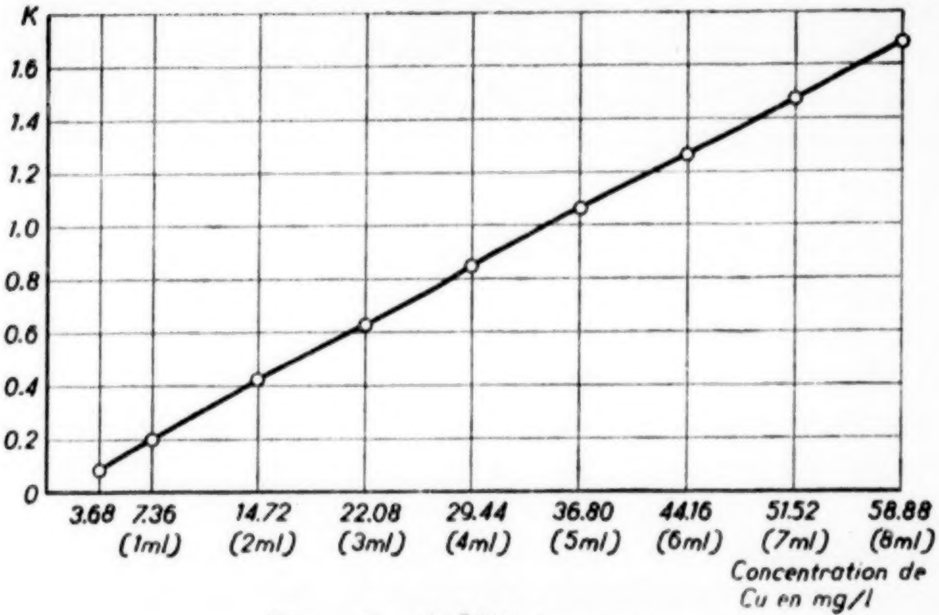


Fig. 1. Courbe d'étalonnage

Dans les conditions de l'expérience, l'erreur maximum est de 6 %. La courbe I montre que le phénomène obéit à la loi de Beer dans les limites des concentrations données.

D = Densité
K = Coefficient d'extinction
ε = Coefficient d'extinction moléculaire
C = Concentration en mg/l
L = Longueur de la cuve en cm

$$D = \text{Log.}\,\frac{I_0}{I} = \varepsilon c \cdot L$$

$$\varepsilon c = K$$

5. VARIATION DE LA COLORATION EN FONCTION DU TEMPS

On évapore 2.75 ml de la solution II et on procède selon la méthode déjà indiquée. La variation de K a été mesurée en fonction du temps. Une première lecture est faite 10 minutes après la mise en solution. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau II et sur la courbe II.

TABLEAU II

Temps en minutes	10	15	20	25	30	35
K	0.58	0.57	0.54	0.52	0.50	0.485

Une différence de 3 minutes dans le temps qui s'écoule entre la mise en solution et la lecture ne détermine pas une erreur appréciable du point de vue pratique.

COURBE II

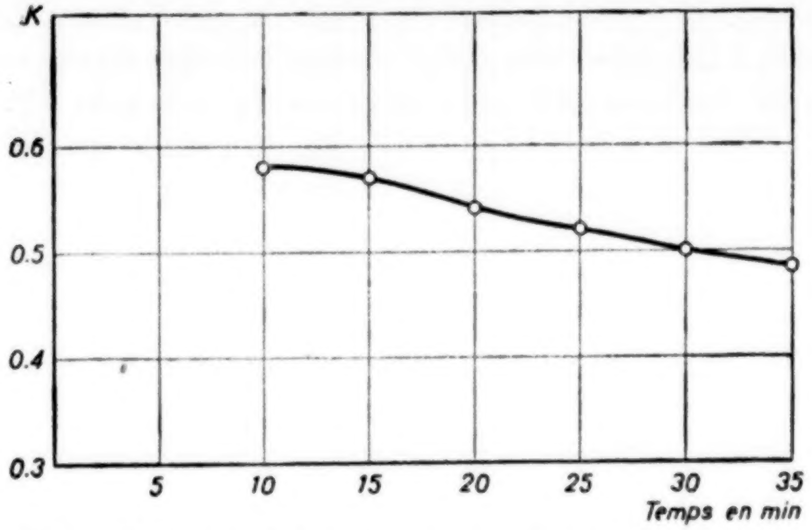


Fig. 2. Variation de la coloration en fonction du temps.

6. SENSIBILITÉ

Le coefficient d'extinction moléculaire moyen pour le composé cuivre-thiocyanate en solution dans l'acétone, est de 1810. Si on le compare à ceux donnés par S. E. G. Ashley[1] et reporté dans le tableau III, on constate que la méthode que nous préconisons présente une bonne sensibilité. Ce fait est encore plus apparent si on calcule pour les diverses méthodes la variation qu'il faut apporter dans la concentration, exprimée en molg/l, par exemple, pour déterminer une différence de 0.01 dans la valeur de K (limite de précision du spectrophotomètre Pulfrich).

Les valeurs obtenues se trouvent dans la troisième colonne du tableau III.

TABLEAU III

Méthodes	ε	Variation de concentrations qui provoquent une différence de 0.01 dans la valeur de K
cuivre-ammoniaque	54.9	11.6 molg/l
cuivre-éthylène-diamine	66.5	9.6 –do–
cuivre-acide-chlorhydrique concentré	515	1.23 –do–
cuivre-diéthyl-dithio-carbamate de sodium	531	1.18 –do–
cuivre-thiocyanate (acétone)	*1 810*	*0.35 –do–*
cuivre-dithizone	21 800	0.0292 –do–

7. IONS GENANTS

Les chlorures de nombreux éléments, très peu solubles dans la solution acétone-thiocyanate ne gênent pas.

Par contre, l'analyse ne peut se faire sans une séparation préalable des chlorures de fer (III) et (II), car ils donnent une coloration rouge à la solution en se dissolvant partiellement. Un phénomène identique se produit avec le chlorure de cobalt (coloration bleue), le chlorure de molybdène (coloration orange).

---

[1] *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 11 (1939) 72.

Le chlorure de chrome (III) (coloration verdâtre) et le chlorure de nickel (coloration vert-bleu) ne gênent que s'ils sont en grande quantité, car dans les conditions de l'expérience, les rayons traversant le filtre 4 sont très peu absorbés par ces solutions.

Applications

Pour illustrer ce qui précède nous donnons deux exemples pris parmi les alliages de cuivre ;

a) soit à déterminer la teneur en cuivre dans un alliage de composition suivante;

Cu : 58.3% — Zn : 27.61% — Mn : 0.19% — Ni : 12.51%
Fe : 0.34% — Pb : 0.89%

On dissout 0.1 g d'alliage dans quelques ml d'eau régale. On évapore à sec et on reprend par un peu d'acide chlorhydrique dilué. On filtre dans un ballon de 100 ml et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée (solution A). Dans le cas particulier, l'élimination du Fe (III) n'est pas nécessaire: il n'est pas en quantité suffisante pour provoquer des erreurs. Il en est de même pour le nickel. Quant au zinc, il donne, avec la solution I, (thiocyanate de potassium dans l'acétone) un précipité blanc qu'on élimine par filtration. Pour un alliage de ce genre, l'analyse peut donc être faite directement, sans séparation préalable.

On prélève, de cette solution A, 5 ml qu'on introduit dans une petite capsule de verre: on évapore à sec au bain-marie, on sèche dans l'étuve pendant quelques minutes, puis on reprend le résidu par la solution I. On introduit la liqueur obtenue dans un ballon de 50 ml, on complète au trait de jauge et on détermine l'absorption au colorimètre.

Résultat; Filtre 4 ; $D = 1.7$ $K = 1.7$ Longueur de la cuve ; 1 cm

Reportant cette valeur sur le graphique, on détermine la teneur en cuivre: 58.9 %.

Remarque

On réserve en général la méthode spectrophotométrique pour des teneurs en cuivre ne dépassant pas 2 à 5 %, car la précision diminue avec les pourcentages croissants. Pour les très faibles teneurs en cuivre par contre, la méthode donne des résultats très précis.

Pour les raisons déjà indiquées, l'analyse doit se faire au plus tard dans les quelques jours qui suivent la mise en solution de l'alliage (solution A).

b) Soit à doser le cuivre dans l'alliage suivant;

Sn : 39.9 % — Pb : 57.6 % — Cu : 2.4 % — Fe : traces

On dissout 0.5 g de cet échantillon dans l'eau régale; on évapore à sec. On reprend par HNO_3 dilué pour précipiter l'acide stannique: on évapore à sec et on ajoute de l'eau chaude. Le chlorure de cuivre et le chlorure de plomb passent en solution, on filtre à la trompe, on lave avec un peu d'eau chaude: on introduit le filtrat et les eaux de lavage dans un ballon jaugé de 50 ml, et on complète au trait de jauge. La suite des opérations est identique à celles effectuées dans l'analyse précédente.

Filtre 4
D = 1.83
Longueur de la cuve = 3 cm
K = 0.61
Résultat obtenu sur le graphique: Cu = 2.2 %.

RÉSUMÉ

Nous avons établi une méthode colorimétrique rapide pour le dosage du cuivre en partant du chlorure de cuivre (II) anhydre et en le dissolvant dans une solution de thiocyanate de potassium dans l'acétone. Le composé formé est coloré en rouge et permet une détermination au spectrophotomètre.

SUMMARY

A rapid colorimetric method for the determination of copper has been established by dissolving anhydrous copper (II) chloride in a solution of potassium thiocyanate in acetone. The complex produced has a red colour and allows the determination to be carried out by spectrophotometry.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben eine kolorimetrische Schnellmethode zur Kupferbestimmung ausgearbeitet, wobei von wasserfreiem Kupfer (II) chlorid ausgegangen wird und dies in einer Lösung von Kaliumrhodanid in Azeton gelöst wird. Der dabei gebildete Komplex ist rot gefärbt und ermöglicht eine Bestimmung mit Hilfe des Spektrofotometers.

Reçu le 24 octobre 1947

CONGO RED AS ADSORPTION INDICATOR

by

R. C. MEHROTRA

Chemical Laboratories, The University of Allahabad, Allahabad (India)

FAJANS[1], in 1923, discovered an entirely new class of indicators, named as adsorption indicators by KOLTHOFF, for precipitation reactions. Phthaleins like fluorescein and eosin, sulphophthaleins like bromophenolblue and a few other acidic dyes have been extensively studied as adsorption indicators. Recently, the applicability of a number of new acidic dyestuffs has been investigated in communications[2] from this laboratory. These acidic dyes have been used mainly in the titrations of halide ions against silver ions and owe their applicability to the strong adsorption of the anions of these acid dyes by the particles of the precipitate which are positively charged in the presence of excess silver ions. Some time later FAJANS[3] and unaware of the work of FAJANS, HODAKOW[4] suggested the use of basic dyestuffs like methyl violet and rhodamines for the reverse titrations. The basic dyestuffs mark the end point, because their kations are not much adsorbed by the silver halide particles in presence of silver ions; but as soon as the halide ions are in slight excess, they are strongly adsorbed due to the development of a negative charge on the particles. Recently in a note[5], the applicability of the dye Congo red has been suggested. The new indicator suggested, differs from the previous ones in having both the acidic and basic properties and showing adsorption under both the conditions described above.

Congo red (diphenyl-bis-azo-α-naphthyl-amine-4-sulphonic acid) a dyestuff of the azo series, has got two strongly acidic sulpho groups and two basic amino groups in the molecule. It exhibits a marked colour change from blue to red in acidic to alkaline media at a p_H range of 3 to 5. On account of the presence of both the acidic and basic groups in the molecule, it was expected that the dye will show a very remarkable colour change in precipitation reactions also. The positively charged silver halide bodies should have a strong adsorption for the anions (red) of the indicator, and the negatively charged particles should show a marked adsorption power for the kations (blue) of the dye. Therefore, the dye was expected to be applicable both in the estimation of halide ions by silver ions for which acidic dyestuffs have been used before and also in the reverse titrations of silver ions by halide ions in which the basic dyestuffs have been employed by previous workers.

References p. 44.

On putting the above expectation to test, it appeared to fail. If the halide ions were titrated in neutral medium ($p_H = 7$) against silver ions using a drop of 0.2 % aqueous solutions of congo red as adsorption indicator, the suspension assumed a deep pink colour with the first drop of the silver nitrate solution and did not show any marked transition of colour as silver nitrate was run in from the burette. However, when just the equivalent amount of the silver ions had been added, the addition of half a drop of the silver nitrate solution caused almost a complete transference of the pink colour of the suspension on to the precipitate and thus rendering the suspension colourless. The end point though accurate was quite irreversible, i.e., the pink colour on the halide particles was not discharged even by a sufficient excess of halide solution added to the precipitate, after the end point had been surpassed. Thus the above observation seemed to show that the anions (red) of the indicator are very strongly adsorbed by the silver halide bodies and the adsorption is not checked even by the presence of a sufficient excess of halide ions. However, the pink precipitate after the end point exhibited a colour change with acids and alkalies, which prompted further investigation. The pink particles of the silver halide precipitate, when treated with a dilute nitric acid solution, developed a bright blue colour and when ammonia was added to these blue particles, they again turned deep pink. Therefore, the titration was tried in the p_H range of 3 to 5, in which range both the acid and the basic form of the dye are present and can exercise their adsorbability. Experimentation in this range has completely justified the previous expectation and in this range of p_H, titrations are possible both of the halide ions by silver ions and also in the reverse case of the silver ions by halide ions. Happily, the titrations of both the types are quite reversible and are, therefore, capable of yielding very accurate results in the titrations of chloride, bromide, iodide and thiocyanate ions against silver ions.

Materials: A KAHLBAUM sample of congo red was recrystallised and its 0.2 % solution in distilled water was used as the indicator throughout these investigations.

The potassium iodide, bromide, chloride, thiocyanate and silver nitrate were taken of the B.D.H. Analar quality. Their solutions of the required strength were prepared and very carefully standardised by the well known methods.

EXPERIMENTAL

Titrations of chloride ions against silver ions and vice versa

As stated above, when the titration of a potassium chloride solution (about N/10) is carried out against silver nitrate (about the same strength) with a drop of the indicator for every 10 ml of the chloride solution taken, the pink colour of the suspension does not show any observable transition of colour as the silver nitrate solution is run in. However as suggested by FAJANS[6], the dye regulates the beginning of the coagulation, such that the coagulation of the sol with the simultaneous adsorption of the dye occurs just at the equivalence point. The end point is sharp, but its usefulness is very much limited by its irreversible nature. In presence of ammonia solutions up to a concentration of about N/10 ammonia, the end point does not show any variation from that in the neutral solutions and therefore the titrations are possible with the help of this indicator in both the neutral as well as ammoniacal solutions. In the presence of nitric acid (about N/10 solutions), the coagulation occurs much before the end point and the coagulated particles assume a blue colour which goes on lightening with the gradual addition of the silver nitrate solution with no detectable colour change at the equivalence point. However, if the acid strength be so adjusted that the p_H of the solution of potassium chloride taken be from 3 to 5, (which can be manipulated by the addition of N/1000 nitric acid to the neutral solution of the chloride to which a drop of congo red has been added, till the colour of the solution is definitely violet), then a very sharp and quite reversible end point is observed.

In the p_H range 3–5, when chloride solutions (about N/10) are titrated against silver nitrate solution of about the same strength with one or two drops of the indicator, then the silver chloride coagulates a little before the equivalent point and the particles assume a dirty blue colour. Just at the equivalence point, half a drop of the silver nitrate solution turns the colour of the precipitate from blue to pink. The colour change is a particularly sharp one and though the colour change occurs on the coagulated particles, it is completely reversible and half a drop of the chloride solution again changes the colour of the precipitate from pink to blue. The reversibility and the sharpness of the colour change at the end point can be further improved by the addition of 1 ml of 1% chloride free dextrin solution per 5 ml of the chloride solution taken. Dextrin is a protective colloid and does not allow the particles to coagulate and hence, makes the end point much sharper and much more easily reversible, as in the presence of dextrin the colour change does not occur on the coagulated particles but in the homogeneous colloidal phase. The use of the protective colloids in such titrations was introduced for the first time by KOLTHOFF[7]. However, for a sharp colour change from blue to pink to occur at the end point, the p_H of solution has to be carefully controlled in the range 3 to 5. If the p_H becomes too low, say 2, then the precipitate does not become pink at the equivalence point but remains blue and for the pink colour to appear a sufficient excess of silver nitrate about 2 to 4% is required. On the other hand, if the p_H of the solution becomes too high, then blue colour on the particles does not appear and an end point similar to that described in the neutral or ammoniacal media, makes its appearance.

If the concentration of the chloride and the silver nitrate solutions be of the order of N/100, then the end point occurs in the homogeneous phase even without the addition of dextrin, but it is not so sharp. Very sharp end points are observed upto a dilution of about N/50. A drop of the indicator per 10 ml in stronger solutions and per 20 ml in the case of dilute solutions is recommended.

References p. 44.

In the reverse titrations, i.e., the estimation of silver ions by chloride ions, no end points could be observed, if the indicator was added in the beginning of the titration even if the p_H of the solution was maintained in the region of 3 to 5. However, a modification of introducing the indicator towards the end point of the titration made the estimations possible and just the opposite colour change pink to blue, under the same conditions as described above for the titrations of chloride ions against silver ions, occurs quite sharply and at the accurate stage. Here also, the end point is very sharp, but can be made still sharper by the addition of a little dextrin as protective colloid.

Titrations of thiocyanate ions against silver ions and vice versa

When a thiocyanate solution is titrated against silver nitrate solution, coagulation occurs much before the equivalence point and the end point is represented by the transference of the pink colour of the supernatant solution on to the precipitate. The end point is irreversible and the precipitate itself exhibits the same colour changes as the silver chloride precipitate with acid and alkali, i.e., in acidic medium it becomes deep blue and in ammoniacal medium, bright pink. If the titration is carried out in the p_H range of 3 to 5, colour changes similar to those in the case of the chloride are observed, with the difference that the precipitate has a greater tendency to coagulate and the coagulation is not checked even by the addition of dextrin. Hence, even in the presence of dextrin, the end points, though quite sharp, occur on the coagulated particles. The end points are, however, quite sharp and completely reversible and the titrations can be carried out quite accurately upto a dilution of N/250.

In the reverse titrations, i.e., the estimation of silver ions by thiocynate ions, the colour change pink to blue occurs on the coagulated particles. If the p_H of the medium is carefully controlled, in the range of 3 to 5, then a very sharp colour change occurs. However, as in the case of the chloride the indicator must be added only near the end point of the titration. The titrations are possible with a great accuracy up to a dilution of N/100. Only one other adsorption indicator 'tartrazine' seems to have been mentioned in the literature[8] so far, for the estimation of silver ions by thiocyanate ions and in that case also, the colour change observed is due to the desorption of the dye from the flesh coloured precipitate in the presence of a slight excess of thiocyanate ions, which causes the supernatant suspension to change its colour from colourless to green.

Titration of bromide ions against silver ions and vice versa

The bromide solutions can also be titrated successfully against silver nitrate solution. In the neutral medium, when the titrating solutions have a concentration of about N/10, the indicator solution controls the coagulation as in the case of the chloride and it occurs immediately at the equivalent point with the transference of the pink colour of the suspension to a light violet colour on the particles of the precipitate. If the titration be carried out in the p_H range 3 to 5, then the end points greenish blue to pink are quite sharp up to a dilution of N/250. In the more concentrated solutions, the end point occurs on the coagulated particles and so the mass must be stirred briskly after the addition of each drop of the titrating liquid near the end point; but in dilute solutions of the strength, say about N/100 onward, the colour change occurs in the homogeneous phase. Even in the concentrated solutions, the end points can be made to occur in the homogeneous phase by the addition of about 1 ml of 1 % dextrin per 5 ml of the bromide solution.

The reverse titrations of silver ions against bromide ions are also possible and yield nice results, if the indicator solution be added towards the end point of the titration. The colour change pinkish violet to green is very sharp and occurs on the coagulated particles. The end points are further sharpened by the addition of a little dextrin, which is, however, not able to stop the coagulation completely. Very sharp titrations are possible upto a dilution of N/100.

Titrations of iodide ions against silver ions and vice versa

The results with the iodide ions are similar to those described for the bromide ions. The colour change at the end point greenish blue to pink is quite sharp up to a dilution of N/1000 solutions. In the reverse titrations, i.e., the estimation of silver ions by iodide ions, the end point violet to blue is again very sharp and occurs on the coagulated particles even in the dilute solutions of about N/500 strength. However, in this reverse titration sharp end points and sufficiently accurate results are possible up to a dilution of N/200 only. The indicator, as in all other cases of the reverse titrations, must be added only towards the end point of the titration; otherwise, the end points do not appear at all.

Volume & Conc. of halide solutions	Drops of indicator	Volume & Conc. of $AgNO_3$ solutions	Transition of colour	More detailed conditions
10 ml of N/10 KCl	2	9.98 ml 10.04 ml of N/10 $AgNO_3$	Pinkish violet soln → violet ppt	Coagulation just at the end point. End point is sharp, but irreversible. Transition of colour from solution to ppt
10 ml of N/10 KCl + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	9.98 to 10.02 ml of N/10 $AgNO_3$	Dirty blue ppt → Pink Violet ppt	Coagulation a little before the end point. Colour change occurs on the coagulated particles. The end point is very sharp and quite reversible.
10 ml of N/10 KCl + 4 ml of N/500 HNO_3 + 2 ml of 1 % dextrin	2	10 to 10.02 ml of N/10 $AgNO_3$	Blue suspension → Pink suspension	Colour change even sharper and more easily reversible in presence of dextrin. Colour change occurs in the suspension phase only. No coagulation.

Volume & Conc. of halide solutions	Drops of indicator	Volume & Conc. of $AgNO_3$ solutions	Transition of colour	More detailed conditions
10 ml of N/50 KCl + 1 to 3 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.04 ml of N/50 $AgNO_3$	Blue soln → Pink solution	End point is quite sharp and the colour transition occurs in the suspension phase.
10 ml of N/10 KCNS + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	9.98 to 10.00 ml of N/10 $AgNO_3$	Blue ppt → Pink ppt	Coagulation much before the end point. Colour change on the coagulated particles is very sharp and quite reversible.
10 ml of N/100 KCNS + 3 ml of N/500 HNO_3	2	9.98 to 10.02 ml of N/100 $AgNO_3$	Blue ppt → Pink ppt	Same as above.
10 ml of N/10 KBr + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.02 ml of N/10 $AgNO_3$	Green suspension → Pink precipitate	The end point is very sharp and quite reversible.
10 ml of N/10 KBr + 3 ml of N/500 HNO_3 + 2 ml of 1 % dextrin	2	10 to 10.04 ml of N/10 $AgNO_3$	Green suspension → Pink suspension	The end point is even sharper and more reversible in presence of dextrin. The transition of colour occurs in the suspension phase without the coagulation of the ppt.
10 ml of N/250 KBr + 2 ml of N/500 HNO_3	2	9.98 to 10.02 ml of N/250 $AgNO_3$	Green suspension → Pink suspension	The end point is very sharp, is quite reversible and occurs in the suspension phase.
10 ml of N/10 KI + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.02 ml of N/10 $AgNO_3$	Green suspension → Pink ppt	The end point is very sharp and quite reversible . If dextrin is added, the colour change occurs in the homogeneous phase.
10 ml of N/1000 KI + 2 to 4 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.04 ml of N/1000 $AgNO_3$	Green suspension → Pink suspension	The end point is very sharp and is quite reversible. The colour change occurs in the suspension phase without the coagulation of the ppt.

Volume & Conc. of $AgNO_3$ solutions	Drops of indicator	Volume & conc. of halide solutions	Transition of colour	More detailed conditions
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.04 ml of N/10 KCl	Violet ppt → Blue ppt	The end point does not occur, if the indicator is added from the very beginning; but a very sharp end point occurs if the indicator be added towards the end of the titration. The colour change, though it occurs on coagulated particles, is quite reversible.
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + 3 ml of N/500 HNO_3 + 2 ml of 1 % dextrin	2	10 to 10.02 ml of N/10 KCl	Violet suspension → Blue suspension	The end point is sharper and more reversible. The indicator must be added towards the end of the titration.
10 ml of N/50 $AgNO_3$ + 3 ml of N/500 HNO_3	2	10.02 to 10.04 ml of N/50 KCl	Violet ppt → Blue ppt	End point not so sharp as in the above case. The coagulation occurs a little before the end point.
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.02 ml of N/10 KCNS	Violet ppt → Blue ppt	Coagulation occurs before the equivalence point. The colour change occurs on the particles of the ppt. Titrations are possible upto a dilution of N/100 solutions with results similar to the above.
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + 2 to 5 ml of N/500 HNO_3	2	10 to 10.02 ml of N/10 KBr	Violet ppt → Green ppt	Same as above.
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + 3 to 6 ml of N/500 HNO_3 + 1 ml of 1 % dextrin	2	10 to 10.02 ml of N/10 KBr	Violet suspension → Green suspension	The colour change at the end point is sharper and more easily reversible in the presence of dextrin.
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + 3 to 6 ml of N/500 HNO_3	2	9.98 to 10.02 ml of N/10 KI	Violet ppt → Bluish green ppt	The colour change at the end point is very sharp and occurs on the coagulated particles. Very sharp titrations with similar results are obtained up to a dilution of N/200. The end point is even sharper, occurs in the suspension phase, and is more reversible in presence of dextrin.

Mechanism of the colour change at the end point

As indicated in the introductory portion of the paper, the colour changes at the end point can be easily explained on FAJANS' views (*loc. cit.*). Congo red has got both the acidic sulpho groups and the basic amino groups in its molecule and shows a colour change from blue to red in the p_H range 3 to 5. Therefore in the presence of acids, it gives the blue cations and in alkaline solutions, it gives the red anions. Now both the cations and the anions are present in sufficient concentration in the p_H range 3 to 5, in which the dye exhibits a colour change. The silver halide particles in the presence of an excess of silver ions have got a positive charge on their surface[9], and preferentially adsorb the red anions of the dye. The anions being removed by adsorption from the supernatant solution, the equilibrium between the acidic and the basic forms of the dye is disturbed. More of the anions are formed to maintain the equilibrium, more are adsorbed on the particles of the precipitate until the adsorption of the dye in the form of the red anions is almost complete. Hence, the red shade on the particles of the precipitate in the presence of excess silver ions is so easily explained. Similarly in the presence of excess halide ions, the precipitate has got a negative charge on its surface due to which it shows a preferential adsorption of the blue cations of the dye and hence develops a blue colour on its surface.

SUMMARY

1. A new adsorption indicator 'Congo red' has been described for argentometric titrations.

2. The new indicator differs from all those described earlier in having both acidic as well as basic character, on account of which it is adsorbed with different colours, by both the positively and negatively charged halide bodies.

3. The adsorbability of the indicator by both the positively as well as the negatively charged halide bodies endows it with a sharp colour change at the end point, a ready reversibility and a large range of applicability in the argentometric titrations.

4. The great usefulness of the indicator lies in its being applicable both in the titrations of halide ions by silver ions and also in the reverse estimations of silver ions by halide solutions.

5. The end point is particularly sharp as the colour change occurs from one end of the spectrum to the other: blue to red and vice versa.

6. The effect of the addition of a protective colloid 'dextrin' has been found to make the end points even sharper.

RÉSUMÉ

1. Un nouvel indicateur d'adsorption, le "rouge congo", est proposé pour des titrations argentométriques.

2. Le nouvel indicateur diffère de ceux déjà décrits précédemment par le fait qu'il présente un caractère amphotère grâce auquel il est adsorbé en donnant des colorations différentes.

3. Le pouvoir adsorbant de l'indicateur, soit sur la partie négative, soit sur la partie positive du corps halogéné, se produit avec un changement de couleur très net au virage et donne aux titrations argentométriques un large champ d'applications.

4. L'indicateur peut être utilisé soit pour les titrations des ions halogénhydriques par l'ion argent, soit inversement pour doser l'argent à l'aide de solutions halogénées.

5. Le point de virage est particulièrement net puisque le changement de couleur a lieu d'une extrémité du spectre à l'autre, et vice-versa.

6. L'addition d'un colloïde protecteur, la dextrine, permet d'avoir des virages encore plus nets.

References p. 44.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Ein neuer Adsorptionsindikator, "Kongorot", wurde für argentometrische Titrierungen beschrieben.

2. Der neue Indikator unterscheidet sich von allen früher beschriebenen dadurch, dass er sowohl sauren wie basischen Charakter hat, auf Grund dessen er, sowohl durch die positiv wie auch durch die negativ geladenen Halogenidkörper, und zwar mit verschiedener Farbe, adsorbiert wird.

3. Die Adsorbierbarkeit des Indikators durch sowohl positiv wie negativ geladene Halogenidkörper verleiht ihm einen scharfen Farbwechsel am Endpunkt, eine gute Reversibilität und einen weiten Anwendungsbereich bei argentometrischen Titrationen.

4. Die grosse Nützlichkeit des Indikators liegt darin, dass er sowohl für Titrationen von Halogenionen mit Silberionen, als auch bei den umgekehrten Bestimmungen von Silberionen durch Halogenionen verwendet werden kann.

5. Der Endpunkt ist besonders scharf, da die Farbe von dem einen Ende des Spektrums nach dem anderen umschlägt: blau nach rot und umgekehrt.

6. Es wurde festgestellt, dass Zufügung eines Schutzkolloids "Dextrin" die Endpunkte noch schärfer macht.

REFERENCES

[1] Fajans and Hassel, *Z. Electroch.*, 29 (1923) 495.
[2] Mehrotra, Tewari, and Dube, *J. Indian Ch. Soc.*, 24 (1947) 165.
Mehrotra, *Proc. Nat. Acad. Sci. (India)*, 15 (1946) 148.
Mehrotra, *Current Science*, 16 (1947) 254.
[3] Fajans and Wolff, *Z. anorg. Ch.*, 137 (1924) 221.
[4] Hodakow, *Z. physik Ch.*, 129 (1927) 128.
[5] Mehrotra, *Current Science*, 16 (1947) 345.
[6] Fajans, *Newer methods of chemical volumetric analysis*, edited by Böttger and Oesper, 1938, 234.
[7] Kolthoff, *Z. Anal. Ch.*, 71 (1927) 235.
[8] Fajans, *loc. cit.*, 245.
[9] Lottermoser, *J. prakt. Chem.*, (2) 72 (1905) 39; 73 (1906) 374.

Received November 5th, 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

V. DOSAGE DU MAGNÉSIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Notre étude se poursuit maintenant par la pyrolyse des dérivés suivants du magnésium

- Hydroxyde
- Fluorure
- Sulfate
- Phosphate ammoniaco-magnésien
- Arséniate ammoniaco-magnésien
- Carbonate ammoniaco-magnésien
- Oxalate
- Hydroxy-8 quinoléate (Oxinate)

qui ont été proposés pour des fins gravimétriques.

A. HYDROXYDE

La préparation de ce corps, $(HO)_2Mg$, se fait en traitant une solution aqueuse de chlorure de magnésium par la soude concentrée; on étend avec l'eau et laisse reposer pendant 2 heures. La courbe de pyrolyse (Fig. 1) est sans cesse décroissante jusqu'à 819°. La perte d'eau adsorbée commence dès la température ordinaire, est très rapide vers 62°, se ralentit dès 134° et s'achève à peu près vers 287°. On observe alors un changement brusque dans la perte de poids et la plus grande partie de l'eau combinée est éliminée à 416°; le reste de l'eau s'en va alors très lentement. Voici, pour quelques températures, les pertes mesurées sur le graphique, relativement à un poids final d'oxyde calculé de 0.2773 g:

416°	481°	548°	616°	681°	751°	819°	
9.0	7.2	4.0	3.0	2.4	1.9	0	mg

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de P. JOLIBOIS et M. BERGÈS[1] relatifs à une magnésie préparée par électrolyse et séchée dans le vide. Lorsqu'on dose le magnésium par calcination de son hydroxyde, il faut donc effectuer le chauffage au-dessus de 800°.

Il nous a paru intéressant de rapprocher de ce résultat, la déshydratation d'un échantillon de brucite provenant de la Lows Mine, Fulton Lancaster (Texas) et correspondant au N° 63-115 du Museum de Paris*. Cet échantillon était exempt de manganèse, renfermait 0.50 % de fer compté en FeO et 1.27 % d'anhydride carbonique. Jusqu'à 283°, le poids reste constant (Fig. 2); dès lors, le gaz carbonique et l'eau se dégagent sans qu'on puisse faire une distinction nette entre ces deux corps. A 815°, on observe pratiquement un poids constant. Après 947°, la courbe se relève très légèrement (0.14 mg); cette variation est peut-être due à une captation d'oxygène par la trace d'oxyde de fer résiduel.

---

* Pour IV, voir S. PELTIER ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 360.

[1] P. JOLIBOIS ET M. BERGÈS, *Compt. rend.*, 224 (1947) 79.

B. FLUORURE

Le précipité formé suivant les maigres indications de P. Nicolardot et F. Dandurand[2] paraît être un mélange de fluorure acide et de fluorure neutre de magnésium. On l'obtient en précipitant à chaud une solution concentrée de chlorure de magnésium (additionnée de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque pour l'amener vers p_H 7) par une solution de fluorure d'ammonium; le précipité gélatineux formé repose pendant 12 heures avant filtration, lavage avec l'eau, l'éthanol et l'éther. La courbe de perte de poids (Fig. 3) est décroissante jusqu'à 411°. Au-dessus de cette température, on pèse le fluorure neutre F_2Mg. Les deux changements de direction observés vers 73° et 283° n'accusent pas de résultat quantitatif simple.

C. SULFATE

Comme des chiffres différents sont fournis jusqu'ici pour la température ultime de déshydratation, nous avons suivi la courbe complète de perte de poids de l'heptahydrate (Fig. 4) sur laquelle on voit que le sulfate anhydre n'est obtenu qu'au-dessus de 320°, en accord avec L. Hackspill et A. P. Kieffer[3]; le palier du sel anhydre se maintient horizontalement jusqu'à 881°; nous n'observons pas de dissociation dès 750° comme il a été annoncé.

L'hydrate $SO_4Mg \cdot H_2O$ est marqué par un court palier horizontal allant de 140° à 170°; après quoi, cet hydrate subit une déshydratation lente jusqu'à 270°; à partir de 282°, la perte d'eau devient plus rapide.

Entre 100° et 102°, on observe une légère encoche correspondant à l'hydrate $SO_4Mg \cdot 2\,H_2O$; celui-ci est peu stable; le petit palier correspondant n'est pas horizontal.

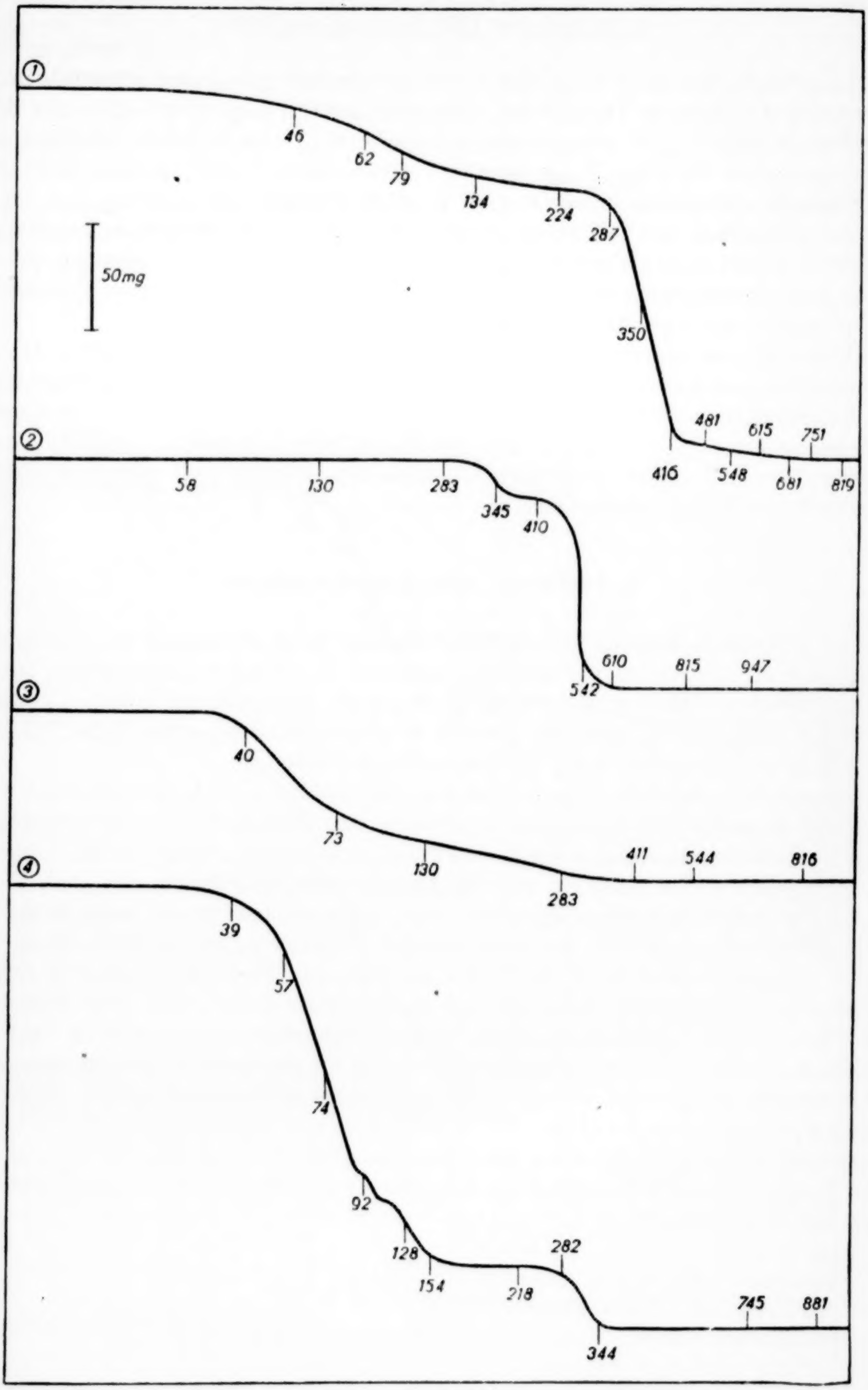
A 91°, une légère inflexion dans la courbe correspond au corps $SO_4Mg.\ 2.5\ H_2O$; cet hydrate n'a pas été signalé; par contre, les hydrates douteux à 3 et 5/4 H_2O n'apparaissent pas. Les hydrates à 4, 5 et 6 H_2O dont l'existence ne fait pourtant aucun doute, ne sont signalés par aucune brisure caractéristique. Le changement de pente entre 39° et 57° ne nous paraît pas interprétable. Dans cette région, l'hepta et l'hexa-hydrates sont en équilibre.

---

* Echantillon dû à la courtoisie de Mlle S. Caillère qui trouvera ici l'expression de nos remerciements.

[2] P. Nicolardot et F. Dandurand, *Rev. Métallurg.*, 16 (1919) 193.

[3] L. Hackspill et A. P. Kieffer, *Ann. Chim.*, 14 (1930) 267.



Courbes de pyrolyse des dérivés du magnesium:
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Brucite; Fig. 3. Fluorure; Fig. 4. Sulfate

D. PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

La précipitation de ce corps bien connu est effectuée en suivant les indications du traité d'analyse de TREADWELL. La courbe inscrite (Fig. 5) est sans cesse décroissante jusqu'à 477°, température à laquelle on atteint le poids théorique de pyrophosphate $P_2O_7Mg_2$. Il est donc inutile de calciner à 900°, comme on le recommande quelquefois. Même à 400°, le poids théorique de 150,0 mg que nous avons utilisé dans une mesure est atteint à 1 mg près. A aucun moment, on n'observe le départ séparé d'eau et d'ammoniac. Il convient de ne pas dépasser 40° si l'on pèse l'hexahydrate séché à l'air. A cette température, on mesure une perte d'un mg sur 150,0 mg de pyrophosphate.

Vers 195°, on observe un changement de direction net sur la courbe. Il ne correspond pas, contre toute attente, à l'apparition du corps de formule PO_4HMg.

Ces résultats sont parallèles à ceux trouvés par B. SAGORTSCHEW[4], par application de la méthode de l'émanation de HAHN. Nos températures indiquées par enregistrement continu de la perte de poids sont environ 100° plus basses que celles fournies par SAGORTSCHEW.

E. ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

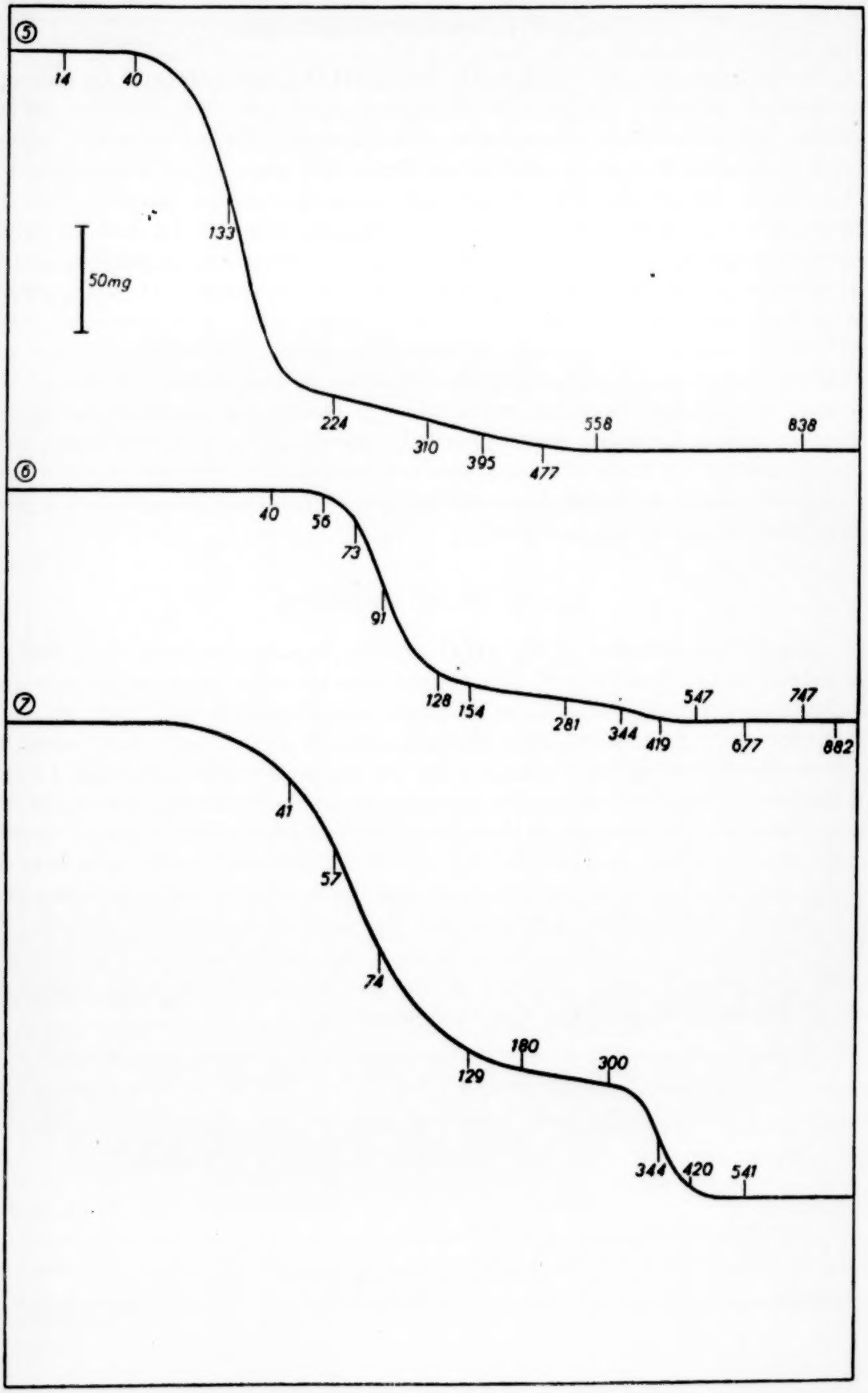
Le précipité de formule $AsO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$ est formé en traitant la solution de chlorure de magnésium par quelques grammes de chlorure d'ammonium, puis, par l'arséniate d'ammonium. On ajoute de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à redissolution, quelques gouttes de phénolphtaléine, puis l'ammoniaque à 2 % jusqu'à virage et, enfin, de l'ammoniaque concentrée.

La courbe enregistrée (Fig. 6) n'est pas sans analogie avec la précédente; il est difficile de partir d'un corps ayant exactement six molécules d'eau, c'est pourquoi, on ne peut recommander la pesée de l'hexahydrate après séchage à l'air. Déjà à 47°, la perte atteint 2 mg sur 223 mg. Le pyroarséniate s'obtient dès 415°. Vers 750°, on perçoit une odeur arsénicale, mais, on n'observe qu'une perte de poids insignifiante jusqu'à 885°. La perte d'eau et d'ammoniac est continue de 40° à 415°, en accord avec O. DUCRU[5]. Il n'est donc pas question de peser le corps $AsO_4MgNH_4 \cdot 1{,}5H_2O$ de 82° à 93°, ni le monohydrate à 100°, ni le corps anhydre à 149°, comme l'ont suggéré divers auteurs. Toutefois, comme dans le cas du phosphate ammoniaco-magnésien, on remarque un changement de courbure peu net à partir de 98°. Vers 288°, le palier est presque horizontal et correspond bien au corps de formule AsO_4HMg. Vers 350°, on remarque une brusque inflexion et le départ d'une molécule d'eau entre deux molécules de ce dernier. A notre avis, le dosage à l'arséniate ammoniaco-magnésien est moins recommandable que le dosage au phosphate.

---

[4] B. SAGORTSCHEW, *Z. phys. Chem.*, B. 182 (1938) 31.

[5] O. DUCRU, *Ann. Chim. Phys.*, 22 (1901) 179.



Courbes de pyrolyse des dérivés du magnésium:
Fig. 5. Phosphate ammoniaco-magnésien; Fig. 6. Arséniate; Fig. 7. Carbonate

F. CARBONATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

Le précipité de formule $CO_3Mg \cdot CO_3(NH_4)_2 \cdot 4H_2O$ prend naissance en traitant une solution neutre de chlorure de magnésium par le réactif de SCHAFFGOTSCH[6] (solution hydro-alcoolique de carbonate d'ammonium). Après 5 minutes d'agitation et 15 minutes de repos, le précipité est filtré et lavé avec la liqueur précipitante.

La courbe enregistrée (Fig. 7) est sans cesse décroissante jusqu'à 420° où commence un palier bien horizontal dû à la magnésie anhydre. La décomposition s'opère dès la température ordinaire et le corps dont nous sommes partis a plutôt une formule proche de $CO_3Mg \cdot CO_3HNH_4 \cdot 4H_2O$ que de $CO_3Mg \cdot CO_3(NH_4)_2 \cdot 4H_2O$. On ne peut faire aucune distinction entre le départ d'eau et d'ammoniac. Vers 300°, on observe un changement net de courbure mais il ne correspond pas au début du départ de gaz carbonique du carbonate de magnésium. Ce dernier sel — de même que dans la courbe suivante — ne traduit son existence par aucun palier horizontal. Le pointé effectué sur la courbe de la Fig. 7 montre que ce carbonate anhydre est formé d'une manière résiduaire à 180°. Très lent pendant une centaine de degrés, le départ de gaz carbonique se manifeste brusquement à 300° pour s'achever pratiquement à 420°.

G. OXALATE DE MAGNÉSIUM

Le précipité de formule $C_2O_4Mg \cdot 2H_2O$ se forme d'après la méthode de CLASSEN[7]. La courbe de pyrolyse (Fig. 8) déjà utilisée dans un autre mémoire[8] montre que le dihydrate est stable jusqu'à 176°. De cette température jusqu'à 233°, les deux molécules d'eau de cristallisation disparaissent. De 233° à 397°, nous avons la zone de l'oxalate anhydre. Le palier n'est pas rigoureusement horizontal. Le gaz carbonique et l'oxyde de carbone se dégagent alors simultanément; autrement dit, contrairement à ce qui se passe avec l'oxalate de calcium (Voir le deuxième mémoire de cette série), on n'observe pas la production transitoire de carbonate de magnésium. On ne trouve pas trace non plus des nombreux carbonates basiques signalés dans la littérature chimique. Dès 480° apparaît la magnésie anhydre; de cette température et jusqu'à 1013°, la perte est insignifiante et n'atteint pas 1/200. Rappelons le parti que nous avons tiré de cette courbe pour évaluer la teneur des précipités de chaux souillés de magnésie.

H. HYDROXY-8 QUINOLÉATE (OXINATE)

La formation du précipité $(C_9H_6ON)_2Mg \cdot 4H_2O$ résulte des indications suivies scrupuleusement du livre *Organic reagents for metals*[9]; on s'est assuré que le corps formé ne contient pas de réactif précipitant en excès.

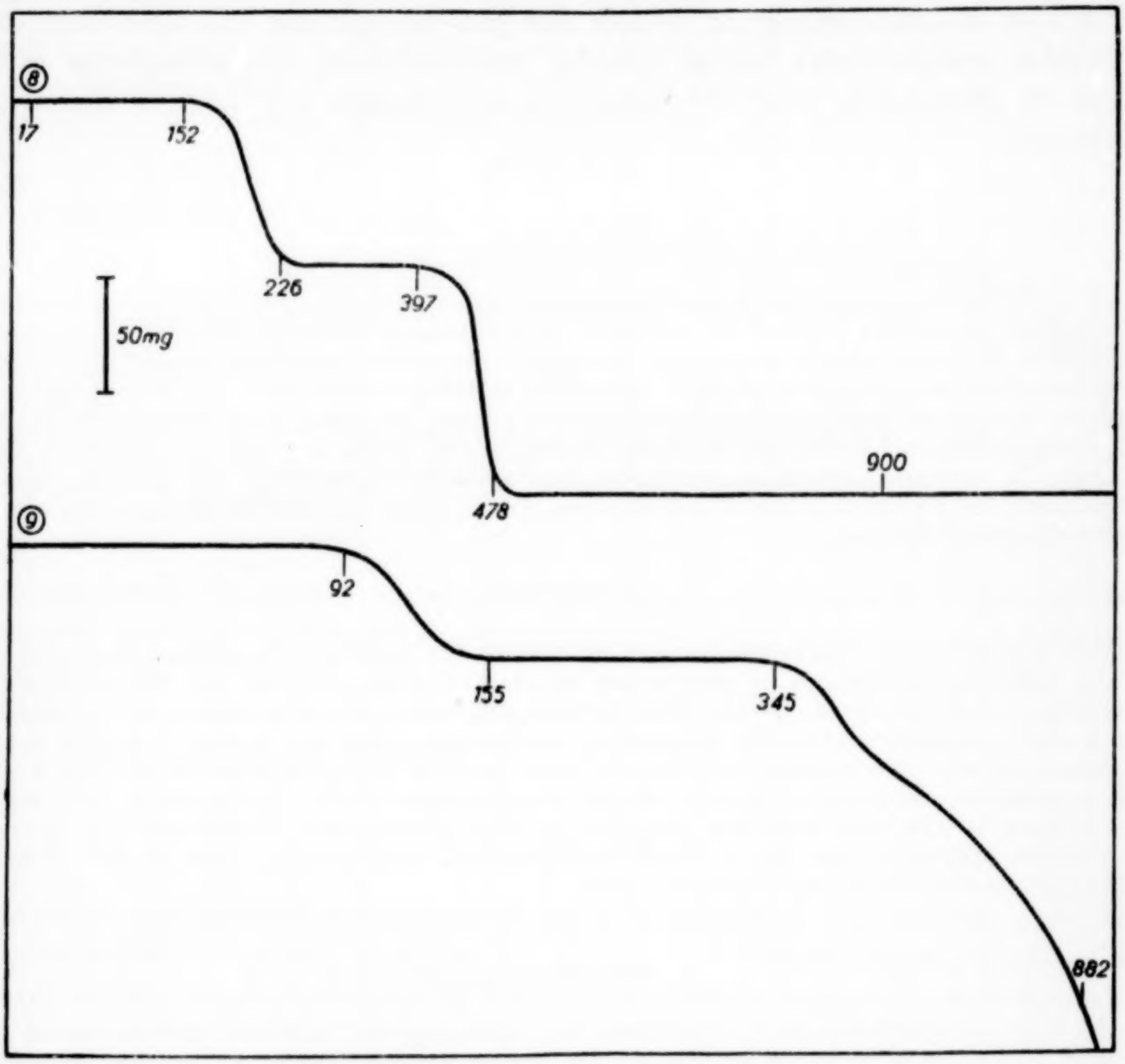
---

[6] SCHAFFGOTSCH, *Ann. Phys.*, 104 (1858) 482.

[7] A. CLASSEN, *Z. anal. Chem.*, 18 (1879) 373.

[8] S. PELTIER ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 408.

[9] Hopkin and Williams, Ltd., London, 4th Edition, p. 78.



Courbes de pyrolyse des dérivés du magnésium:
Fig. 8. Oxalate; Fig. 9. Oxinate

La courbe (Fig. 9) réalisée avec la vitesse de chauffage la plus lente, montre que le précipité se conserve intact jusqu'à 90°. Il perd la totalité de son eau jusqu'à 155°. Alors, commence un palier lentement décroissant jusqu'à 345°, puis, la matière organique se détruit et l'on aboutit à la magnésie anhydre à 950°.

Il est couramment admis que le "tétrahydrate" initial perd 2 molécules d'eau à 100–105° et les 2 autres à 160°. Nos résultats sont en désaccord complet sauf sur un point; entre 155 et 160°, on obtient le corps anhydre, mais il se décompose aussitôt. D'ailleurs, la zone 100–105° se trouve dans celle de perte de poids continue. Il y a bien une différence correspondant à $2H_2O$ entre 105° et 155°, mais pas une perte équivalente entre 15° et 105°, donc le corps initialement précipité ne renferme pas quatre molécules d'eau de cristallisation.

La température de 130–140° est assurément trop faible si l'on veut peser en sel anhydre. La durée de dessication semble influer beaucoup pour l'obtention du poids constant et cela se comprend aisément, puisque le dihydrate ne semble pas exister et que l'oxinate se détruit dès qu'il est anhydre. En attendant des recherches systématiques sur la pyrolyse, nous préférons ne pas employer cette forme de gravimétrie pour des dosages précis, malgré son facteur d'analyse intéressant.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de **Chevenard**, les auteurs étudient la pyrolyse des composés suivants de ***magnésium*** qui ont été proposés pour le dosage gravimétrique de cet élément: hydroxyde, fluorure, sulfate, phosphate ammoniaco-magnésien, arséniate ammoniaco-magnésien, carbonate ammoniaco-magnésien, oxalate et hydroxy-8 quinoléate. La brucite est comparée au produit artificiel. Le caractère gélatineux du fluorure précipité empêche de lui donner une formule définie. La série des hydrates du sulfate est comparée à celle que fournit la voie aqueuse. Le carbonate ammoniaco-magnésien précipité n'est pas défini non plus. La courbe de chauffage de l'oxinate accuse des différences très grandes avec les données actuelles de la documentation chimique.

SUMMARY

With the aid of the thermobalance of **Chevenard** the authors have studied the pyrolysis of the following compounds of magnesium which have been proposed for the gravimetric determination of this element: hydroxide, fluoride, sulphate, magnesium ammonium phosphate magnesium ammonium arsenate, magnesium ammonium carbonate, oxalate and 8-hydroxyquinolate. Brucite is compared with the artificial product. The gelatinous nature of the precipitated fluoride prevents a definite formula being assigned to it. The series of hydrates of the sulphate is compared with that produced by the aqueous route. Precipitated ammonium magnesium carbonate has not a definite composition. The heating curve of the oxinate differs appreciably from the literature data.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** untersuchen die Verfasser die Pyrolyse der folgenden Magnesiumverbindungen, die für die gravimetrische Bestimmung dieses Elements vorgeschlagen wurden: Hydroxyd, Fluorid, Sulfat, Magnesiumammoniumphosphat, Magnesiumammoniumarsenat, Ammoniummagnesiumkarbonat, Oxalat und 8-Oxychinolat. Brucit wird mit dem künstlichen Produkt verglichen. Der gelatinöse Charakter des Fluoridniederschlages macht es unmöglich, ihm eine definierte Formel zu geben. Die Reihe der Hydrate des Sulfats wird mit der verglichen, die der wässerige Weg liefert. Der Ammoniummagnesiumkarbonatniederschlag ist noch nicht weiter definiert. Die Erhitzungskurve des Oxinats lässt auf grosse Abweichungen von den heutigen Daten der chemischen Formulierung schliessen.

Reçu le 21 octobre 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

VI. DOSAGE DU GLUCINIUM (BÉRYLLIUM)*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Après l'étude des métaux alcalino-terreux, nous avons examiné la pyrolyse des composés suivants du glucinium qui ont été proposés à des fins gravimétriques:

Hydroxyde
Sulfate
Phosphate ammoniaco-glucinien.

A. HYDROXYDE

On traite une solution aqueuse de chlorure de glucinium par quelques grammes de chlorure d'ammonium, puis, par un faible excès d'ammoniaque, à froid. On décante et lave plusieurs fois sur filtre avec l'eau chaude, faiblement ammoniacale, contenant du nitrate d'ammonium. Le précipité est gardé à l'abri du gaz carbonique. La courbe enregistrée (Fig. 1) montre que l'eau adsorbée part jusqu'à 150°. A partir de cette température qui n'est marquée par aucune discontinuité, commence la zone de l'hydroxyde et de l'oxyde. A 260°, on observe un changement de courbure assez net lorsque les 3/4 de l'eau de constitution ont disparu. Le dernier quart n'est complètement libéré qu'à 951°. Il est inutile de chauffer jusqu'à 1200° pour obtenir une glucine ne reprenant plus d'eau si l'on élimine l'emploi du pèse-filtre et utilise la méthode de dosage automatique récemment proposée par l'un de nous[1].

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de P. JOLIBOIS et Mlle BERGÈS[2] sur la pyrolyse, avec un appareil identique, d'un hydroxyde préparé par électrolyse, séché dans le vide et cristallisé. Ces auteurs donnent également 150° pour la température d'achèvement du départ de l'eau d'adsorption, ainsi que van BEMMELEN[3]. Par contre, l'enregistrement dû à notre appareil n'indique pas que l'hy-

---

[*] Pour V, voir TH. DUVAL et CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 45.
[1] CL. DUVAL, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1824.
[2] P. JOLIBOIS et M. BERGÈS, *Compt. rend.*, 224 (1947) 79.
[3] VAN BEMMELEN, *J. pr. Ch.*, 26 (1882) 232.

droxyde conserve un poids constant entre 150° et 180°; la vitesse de déshydratation est même très grande entre ces températures, dans le cas du produit gélatineux.

Voici, pour un poids théorique en glucine anhydre de 0.1073 g, les pertes de poids observées, à différentes températures, pendant le chauffage continu:

348°	418°	545°	613°	678°	748°	816°	951°	
15.0	9.0	6.0	5.0	4.4	4.0	2.0	0	mg

B. SULFATE

Nous distinguerons deux cas:

a. Sulfate tétrahydraté cristallisé. — Le tétrahydrate a déjà été étudié du même point de vue par H. TEREM[4] à l'aide de la thermobalance de GUICHARD. La perte d'eau (Fig. 2) est régulière jusque vers 88–92° où l'on observe un très court palier correspondant rigoureusement au dihydrate. Jusqu'à l'obtention du sel anhydre, la courbe est légèrement tourmentée. Le mono- et le semi-hydrate ne sont pas nettement indiqués. Le produit anhydre est stable de 346° à 679° sans toutefois présenter un palier rigoureusement horizontal. Contrairement à TEREM, nous ne trouvons pas la dissociation du sulfate anhydre terminée à 930° (voir b). Il faut chauffer jusqu'à 1031° pour obtenir la glucine. La courbe de dissociation est parfaitement régulière et ne laisse apparaître aucun sulfate basique.

b. Sulfate humide. — Si l'on prend maintenant la masse gommeuse provenant de l'attaque par l'acide sulfurique d'un sel de glucinium comme le carbonate — ce qui est le cas rencontré en analyse — la courbe (Fig. 3) change d'aspect. Le palier du sulfate anhydre est moins bien marqué et n'est jamais horizontal; autrement dit, le sulfate commence sa dissociation avant que la perte d'eau ne soit achevée. On ne peut donc pas indiquer de température rigoureuse pour la calcination avant pesée. Nos meilleures courbes indiquent que le poids théorique pour le sulfate est atteint quelque part entre 544° et 670°. On ne peut donc pas donner comme sûre cette méthode gravimétrique. Si le produit initial est acide, autrement dit, contient un excès d'acide sulfurique, la courbe change d'allure vers 1000° pour conduire à la glucine anhydre qui n'est pas encore obtenue complètement à 1050°. Si le produit initial est à p_H 6, le changement de pente s'observe au voisinage de 920°. La pesée de la glucine issue du sulfate ne nous paraît donc pas recommandable.

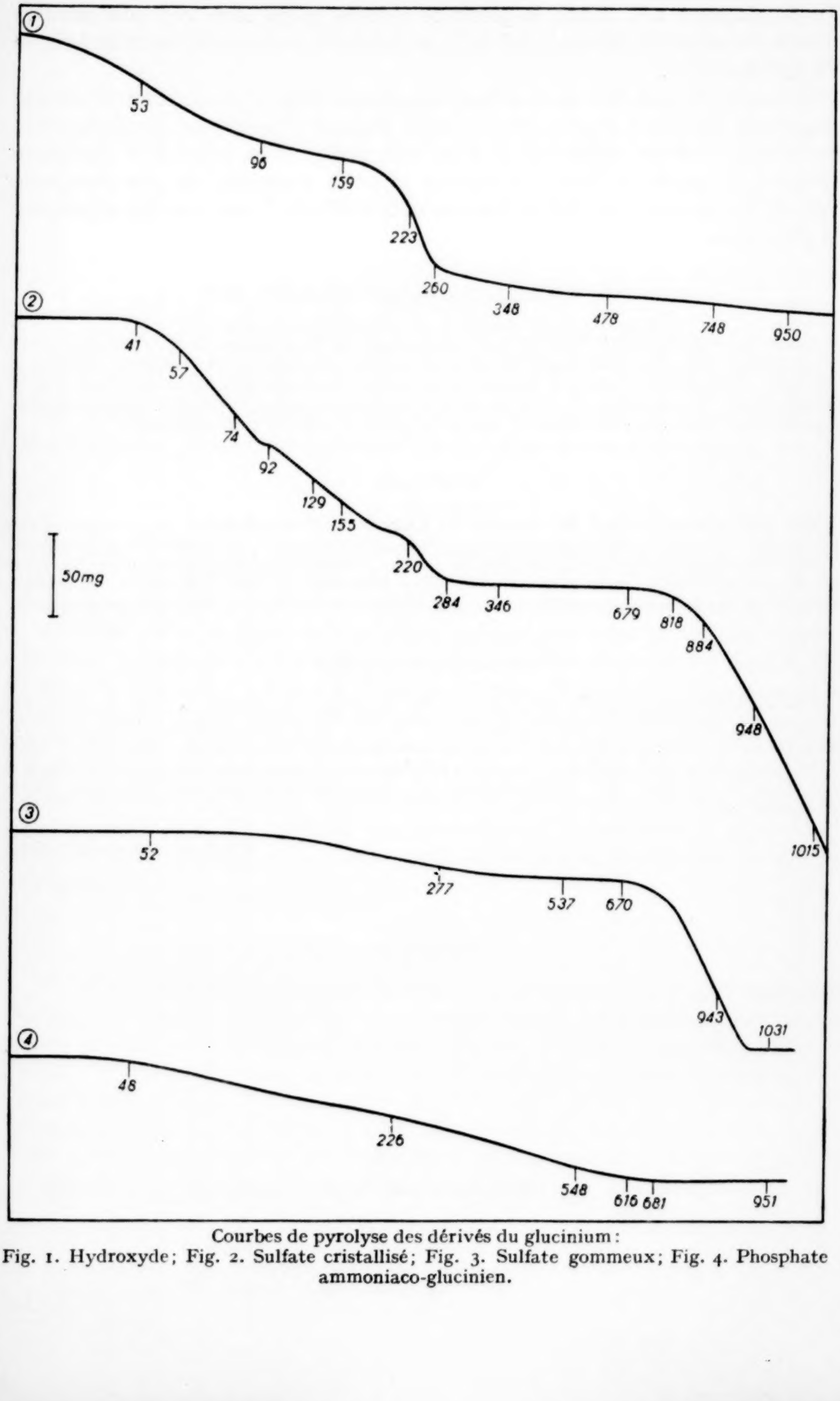
C. PHOSPHATE AMMONIACO-GLUCINIEN

D'après L. MOSER et J. SINGER[5], la solution faiblement acide de sulfate de glucinium est traitée par le phosphate disodique, le nitrate et l'acétate d'ammonium. Le précipité est alors dissous à l'ébullition dans l'acide azotique étendu, puis,

---

[4] H. TEREM, *Compt. rend.*, 222 (1946) 1347.

[5] L. MOSER et J. SINGER, *Monatsh.*, 48 (1927) 679.



Courbes de pyrolyse des dérivés du glucinium:
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Sulfate cristallisé; Fig. 3. Sulfate gommeux; Fig. 4. Phosphate ammoniaco-glucinien.

l'ammoniaque à 2 % donne le précipité cherché qu'on lave avec une solution chaude de nitrate d'ammonium à 5 %; ce précipité a rigoureusement la formule $PO_4GlNH_4 \cdot 6H_2O$.

Sa courbe de pyrolyse est extrêmement simple (Fig. 4) et ne présente aucune singularité marquant séparément le départ d'eau et d'ammoniac. La destruction des cristaux commence dès 30°. Il n'est donc pas question de peser le phosphate anhydre. A partir de 640°, on obtient le poids théorique de pyrophosphate $P_2O_7Gl_2$. Ce dosage constitue, à notre avis, la meilleure forme gravimétrique pour le glucinium.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié, à l'aide de la thermobalance de **Chevenard**, la pyrolyse des hydroxyde, sulfate cristallisé, sulfate gommeux et phosphate ammoniacal de glucinium. Ils recommandent l'appareil pour faire le dosage automatique de la glucine, après chauffage à 951° seulement, au lieu de 1200°. Ils donnent les raisons pour lesquelles la pesée en sulfate anhydre est loin d'être satisfaisante et portent leur préférence sur celle du pyrophosphate.

SUMMARY

The authors have studied, by means of the **Chevenard** thermobalance, the pyrolysis of the hydroxide, crystalline sulphate, amorphous sulphate and ammoniacal phosphate of beryllium. They recommend the apparatus for carrying out the automatic determination of beryllia after heating to 951° only, instead of 1200° C. They give reasons why weighing as anhydrous sulphate is far from being satisfactory and indicate their preference for the pyrophosphate.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** die Pyrolyse des Hydroxyds, kristallisierten Sulfats, amorphen Sulfats und ammoniakalen Phosphats von Beryllium. Sie empfehlen den Apparat zur automatischen Berylliumbestimmung, jedoch nach Erhitzung auf nur 951°, an Stelle von 1200°. Sie geben die Gründe, auf Grund derer die Wägung als wasserfreies Sulfat weit davon entfernt ist, befriedigend zu sein und ziehen das Pyrophosphat vor.

Reçu le 31 octobre 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

VII. DOSAGE DU LITHIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Le lithium peut se doser en pesant son chlorure, son sulfate, son phosphate et son aluminate. Examinons les courbes de pyrolyse de ces quatre corps.

A. CHLORURE

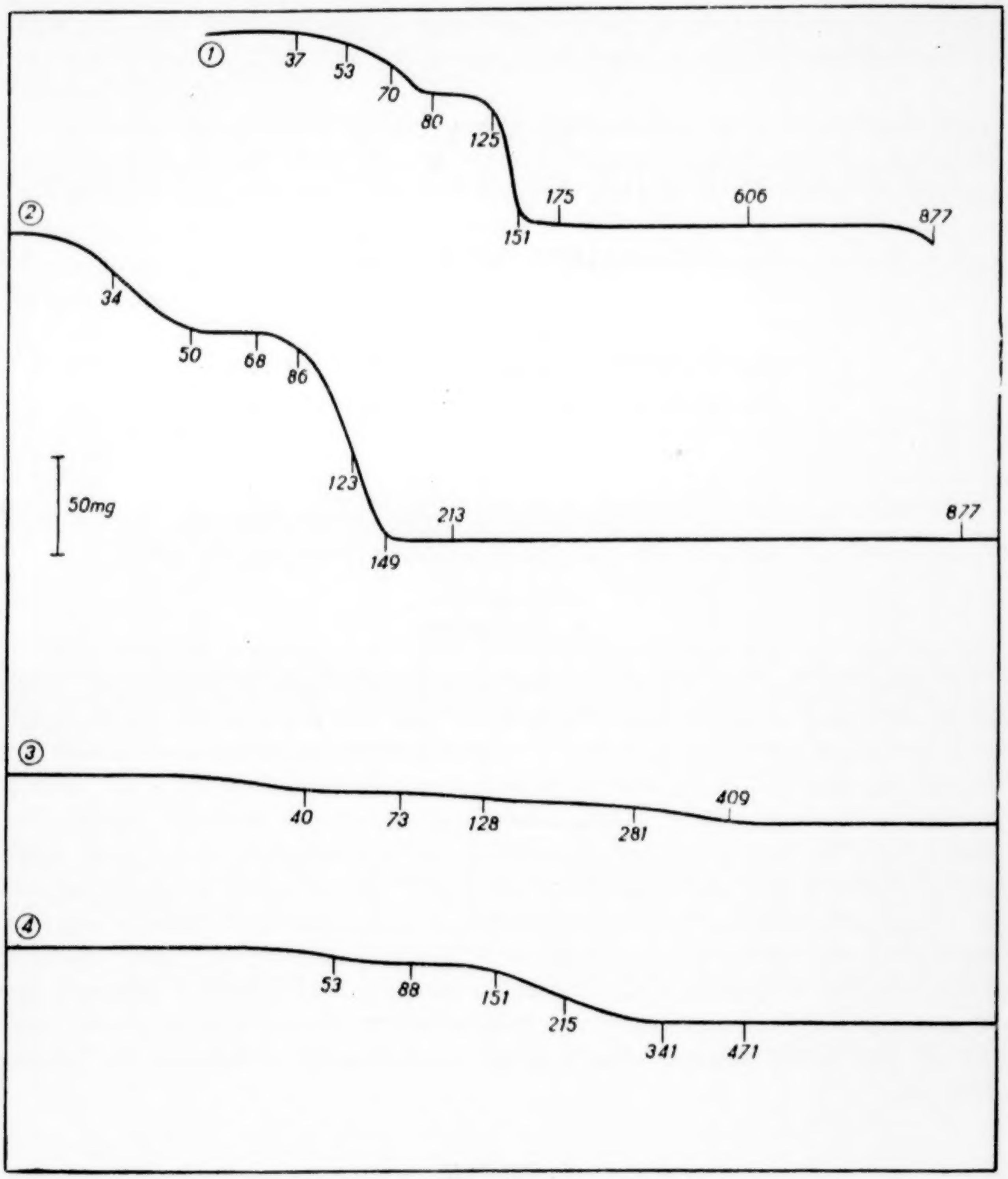
Le point de départ est le résidu de l'attaque du carbonate de lithium par l'acide chlorhydrique; il contient donc une quantité variable d'eau et des traces de cet acide. L'enregistrement (Fig. 1) montre d'abord une brusque descente jusqu'à 80° (départ de ClH et de H_2O), puis un palier presque horizontal de 80° à 96°, correspondant à l'hydrate $ClLi \cdot 1/2 H_2O$. Celui-ci ne semble pas avoir été signalé. Par contre, les hydrates à 3, 2 et 1 H_2O ont un domaine d'existence en dehors de notre zone d'étude; il n'est donc pas étonnant qu'ils manquent sur le graphique. De 96° à 175°, une demi-molécule d'eau s'échappe et le chlorure de lithium anhydre donne un palier rigoureusement horizontal jusqu'à son point de fusion (606°). A partir de cette température, la sublimation devient appréciable et atteint 8 mg sur 292 mg à 877°. Du point de vue gravimétrique, il faut donc se placer entre 175° et 606° pour pouvoir ensuite peser correctement le chlorure de lithium anhydre.

B. SULFATE

Ce sel est obtenu en attaquant le carbonate de lithium par l'acide sulfurique étendu. Le produit soumis à la pyrolyse est alors un mélange de monohydrate, d'eau et d'une minime quantité d'acide sulfurique. La courbe enregistrée (Fig. 2) montre d'abord une descente assez rapide, traduisant la perte d'humidité. Le monohydrate $SO_4Li_2 \cdot H_2O$ est stable de 50° à 72° (palier bien horizontal). Ce monohydrate se détruit de 72° à 160°. Divers auteurs ont donné, soit 100°, soit 180° pour sa température de déshydratation. La zone d'existence du sulfate

---

* Pour VI, voir TH. DUVAL et CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 53.



Courbes de pyrolyse des sels de lithium:
Fig. 1. Chlorure; Fig. 2. Sulfate; Fig. 3. Phosphate; Fig. 4. Aluminate

anhydre se traduit par le palier rigoureusement horizontal commençant à 160° et se poursuivant au-delà de 877°. En réalité, d'un palier à l'autre, la perte dépasse légèrement la valeur d'une molécule d'eau.

C. PHOSPHATE

Ce phosphate PO_4Li_3 s'obtient en traitant le chlorure de lithium par le phosphate disodique et la soude. Après évaporation à sec au bain-marie, on reprend la masse par l'eau tiède et l'ammoniaque, filtre au bout de 12 heures et lave avec de l'eau légèrement ammoniacale. L'enregistrement (Fig. 3) montre une branche légèrement décroissante (perte d'eau et d'ammoniaque) jusqu'à 450°. Le phosphate sec dont l'existence se traduit par un palier bien horizontal peut être pesé après chauffage dès cette dernière température.

D. ALUMINATE

Le précipité d'aluminate est préparé et lavé en suivant rigoureusement les indications de H. GROTHE et W. SAVELSBERG[1]. Il perd de l'eau dès la température ordinaire. La déshydratation se poursuit alors lentement jusqu'à 471°, température à laquelle le poids constant correspondant à la formule théorique $2\ Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ est atteint (Fig. 4). La perte totale d'eau se rapporte à 19 molécules, dont 17 vraisemblablement combinées.

RÉSUMÉ

Les quatre sels servant habituellement à doser pondéralement le lithium ont été soumis à la pyrolyse à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD. Pour obtenir des résultats corrects, il faut chauffer le chlorure entre 175° et 606°, le sulfate au-dessus de 160°, le phosphate au-dessus de 450° et l'aluminate au-dessus de 471°.

SUMMARY

The four salts normally used for the gravimetric determination of lithium have been submitted to pyrolysis with the aid of the CHEVENARD thermobalance. To obtain correct results it is necessary to heat the chloride between 175° C, and 606° C, the sulphate above 160°, the phosphate above 450° C, and the aluminate above 471°.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vier Salze, die gewöhnlich zur gravimetrischen Lithiumbestimmung dienen, wurden der Pyrolyse mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD unterworfen. Um richtige Resultate zu erhalten, muss man das Chlorid zwischen 175° und 606°, das Sulfat über 160°, das Phosphat über 450° und das Aluminat über 471° erhitzen.

Reçu le 31 octobre 1947.

---

[1] H. GROTHE et W. SAVELSBERG, *Z. anal. Ch.*, 110 (1937) 81.

L'ÉTAT ACTUEL DE LA POLAROGRAPHIE
UNE REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES ANNÉES 1941—1947

par

PAUL DELAHAY
Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon (U.S.A.)

De nombreux articles consacrés à la polarographie ont été publiés depuis la parution, en 1941, des monographies de J. HEYROVSKY[57] et de I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE[91]. Le but du présent article est de présenter une brève revue des travaux publiés depuis 1941*.

I. PRINCIPES THÉORIQUES

A. PHÉNOMÈNES ELECTROCAPILLAIRES ET THÉORIE DE LA DIFFUSION

L'application à la polarographie de la théorie de la diffusion est antérieure à la période envisagée dans cet article; peu de travaux ont été publiés depuis 1941, la plupart des travaux traitent du mouvement du liquide au voisinage de l'électrode à goutte.

— Théorie de la diffusion linéaire et vérification expérimentale: 99.
— Théorie des microélectrodes rotatives: 103.
— Mouvement du liquide au voisinage de l'électrode à goutte de mercure: 40, 41, 62, 73, 97, 98.
— Courbe électrocapillaire et théorie des maxima en milieu acétique: 7.
— Formation de films de non électrolytes à la surface de l'électrode à goutte: 59, 86.
— Dépolarisation de l'électrode à goutte par certaines solutions colloïdales: 128.
— Mesure de la capacité de la couche double à l'électrode à goutte: 11.

B. L' EQUATION D' ILKOVIC

La plupart des travaux portent sur l'emploi de l'équation d'ILKOVIC en analyse quantitative et sur certaines modifications empiriques de cette équation.

— Vérification de l'équation d'ILKOVIC: 92, 215.
— Le rôle de l'équation d'ILKOVIC en analyse quantitative: 236.
— Méthodes absolues et comparatives en analyse polarographique: 19, 20, 193.

---

* Dans un travail de ce genre, il est inévitable qu'un certain nombre d'articles échappent à l'attention de l'auteur.

Bibliographie p. 69–73.

— Déviations entre les courants de diffusion calculés par l'équation d'ILKOVIC et les valeurs expérimentales: 127.
— Modifications empiriques de l'équation d'ILKOVIC: 118.
— Formule empirique remplaçant l'équation d'ILKOVIC: 30.
— Influence des caractéristiques du capillaire de l'électrode à goutte sur le courant de diffusion et sur le courant résiduel: 117.
— Démonstration de l'équation d'ILKOVIC par l'analyse dimensionnelle: 81.

C. ÉQUATIONS DES ONDES POLAROGRAPHIQUES

La plupart des équations des ondes polarographiques ont été établies avant 1940. Toutefois, dans un nombre de cas relativement élevé, ces équations ne peuvent traduire raisonnablement les ondes expérimentales. Récemment, on a montré[205] comment il est possible de lever cette difficulté en tenant compte des conditions d'adsorption à la surface de l'électrode à goutte. Cette théorie a déjà été vérifiée dans un certain nombre de cas: la décharge de l'ion hydrogène à l'électrode à goutte[*], la réduction de l'anhydride carbonique[206, 207], la réduction des sels d'ammonium tétrasubstitué[**].

II. INSTRUMENTATION ET TECHNIQUE

A. LE POLAROGRAPHE

1. *Polarographe à enregistrement photographique*

— Détails de construction pour un mécanicien de laboratoire: 44, 93.
— Méthode différentielle à deux cellules, éliminant le courant résiduel: 80, 117.

2. *Méthode "manuelle"*

— Description de montages permettant l'application de la méthode manuelle de mesure: 82, 94, 139.

3. *Polarographes à enregistrement direct*

Afin d'éliminer les inconvénients qui résultent de l'enregistrement photographique et de l'emploi d'un galvanomètre de haute sensibilité, des appareils robustes à enregistrement direct ont été proposés[42, 61, 125]. Les avantages et les inconvénients des appareils de ce type, construits par des firmes américaines, ont été signalés[116].

B. MÉTHODE DE MESURE EN COURANT ALTERNATIF ET APPLICATION DE L'OSCILLOGRAPHE A RAYONS CATHODIQUES

La superposition d'une faible tension alternative (quelques millivolts) à la force électromotrice continue appliquée à la cellule polarographique, permet l'étude oscillographique des ondes polarographiques. Bien que cette méthode de mesure ait fait l'objet de plusieurs travaux, il ne semble pas que des résultats quantitatifs relativement précis aient été obtenus[58, 158, 159]. La possibilité de faire varier très rapidement la tension appliquée à la cellule polarographique offre cependant à cette méthode de mesure un vaste terrain d'expérimentation[58].

---

[*] R. D. WILLIAMS, *Thèse*, Université d'Oregon, Eugene, Oregon, U.S.A, 1947.
[**] A. H. GROPP, *Thèse*, Université d'Oregon, Eugene, Oregon, U.S.A, 1947.

Une méthode de mesure analogue a été décrite, où l'oscillographe à rayons cathodiques est remplacé par un amplificateur à tubes électroniques[17, 18, 126]. La valeur de cette méthode, très séduisante à première vue, n'a pas été indiquée jusqu'à présent.

C. CELLULE POLAROGRAPHIQUE ET ACCESSOIRES

— Description de cellules polarographiques: 47, 101, 192.
— Siphon à faible résistance électrique pour montage à anode extérieure: 68.
— Microélectrode à calomel: 226.
— Remplacement de l'anode de mercure par une électrode d'argent dans le cas où la solution utilisée forme des complexes stables avec l'ion argent: 111.
— Critères permettant de caractériser les capillaires utilisés en polarographie: 141.
— Emploi de cathodes solides: 133.
— Augmentation du débit de mercure: 162.
— Electrodes à jet continu de mercure: 56, 58, 163.

D. ELECTROLYTE DE BASE

— Influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte de base sur les caractéristiques de l'onde polarographique: 20, 29, 95.
— Fonctionnement de l'électrode à goutte dans l'eau pure: 90.
— Onde anormale résultant de la décomposition de l'eau en solution concentrée de l'électrolyte de base: 146.
— Emploi de solvants non aqueux: 45 (glycol éthylénique), 77 (triéthanolamine), 167 (méthanol et mélanges de méthanol et de benzène), 237.
— Augmentation de la surtension de l'ion hydrogène en présence de chlorure de lithium: 161.

E. TECHNIQUE GÉNÉRALE

— Elimination de l'oxygène en solution avant l'enregistrement polarographique 49, 225.
— Appareil pour la mesure de la hauteur des ondes polarographiques: 200.
— Support pour polarographe (élimination des vibrations): 155.
— Perfectionnements généraux: 180.

Bibliographie p. 69–73.

III. ETUDE DE CATIONS ET ANIONS INORGANIQUES

— Acides: 16.
— Alcalins (métaux): 239.
— Antimoine: 122, 149.
— Arsenic: 96.
— Baryum: 240.
— Bismuth: 149.
— Cadmium: 31 (complexes avec l'ammoniac).
— Calcium: 241.
— Chrome: 69 (complexes cyanurés), 229 (étude polarographique de l'isomérie des sulfates de chrome).
— Cobalt: 230 (étude polarographique des cobaltiammines).
— Colombium: 196.
— Cuivre: Glycinate et analinate de cuivre, 83; protéinate de cuivre, 3.
— Étain: stanneux, 108, 148.
— Étain: stannique, 113, 148.
— Europium: 65.
— Fer: Complexes oxaliques, 114, 202; complexes tartriques, 114, 203; complexes citriques, 114.

Réduction polarographique d'un certain nombre de cations en présence d'ion ferreux, 164 (métaux étudiés: Bi, Sb, Cu, Sn, Tl, Pb, Cd, Zn, Cr).

— Germanium: 2, 148.
— Iridium: 228.
— Molybdène: 63, 66.
— Osmium: 34, 228.
— Palladium: 228.
— Platine: 228.
— Plomb: 148 (en milieu perchlorique).
— Rhénium: 106, 107.
— Rhodium: 228.
— Ruthénium: 228.
— Tungstène: 189.
— Uranium: 50, 52, 89.
— Vanadium: 112, 119, 120.
— Azide: 51.
— Bromate et Iodates: 147; modification des ondes de certains cations en présence de bromate ou d'iodate: 86.
— Hexamétaphosphate de sodium: formation de complexes avec certains cations, 21.
— Nitrate: 64 (en présence de chlorure de néodyme).

IV. MOLÉCULES INORGANIQUES

— Anhydride carbonique: 206, 207.

— Oxygène: Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène en solution aqueuse en fonction de la température, 216.

Modification des ondes de certains cations par la présence d'oxygène en solution, 86, 187.

Influence des acides laurique et sulfonaphtylstéarique sur le maximum polarographique de l'oxygène, 26.

Modification du maximum polarographique de l'oxygène par la présence de substances capillairement actives et application de ce phénomène à l'analyse de ces substances, 171, 188.

V. MOLÉCULES ORGANIQUES

A. COMPOSÉS NON SATURÉS, COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

— Hydrocarbures non saturés phényl substitués: 100.
— Hydrocarbures aromatiques polynucléaires: 220.
— 9-(o-iodophényl) acridine: 123.
— N-Acétyle carbazole: 153 (non réductible au polarographe).
— Pyrrole et dérivés: 169.
— Acides fumarique et maléique: 217.

B. DÉRIVÉS HALOGÉNES

— Chlorure et Bromure de benzyle: 154.
— Tétrabromure de carbone: 193.

C. COMPOSÉS POSSÉDANT UN GROUPEMENT ALDÉHYDIQUE

— Aldéhyde isobutyrique: 124.
— Etude de la condensation de l'aldéhyde benzoïque: 172.
— Citral: 145.
— Salicine et dérivés: 36.
— Réduction de chélates de cuivre: 22.

D. COMPOSÉS POSSÉDANT UN GROUPEMENT CÉTONIQUE OU QUINOÏDIQUE

— Acétone: 124.
— Méthyl isobutyle cétone: 124.
— Méthyl n-amyle cétone: 124.
— Diacétyle: 176.

— Dibenzoyle: 165.
— Acétophénone: 154, 219.
— ω-bromoacétophénone: 154.
— Benzophénone: 154, 197.
— Benzalacétone: 219.
— Benzalacétophénone: 154.
— Esters et anhydride de l'acide benzoyle benzoïque: 221.
— Acides et derivés γ cétoniques et aldéhydiques: 222.
— Morpholide benzoïque: 193.
— Naphtoquinone: 168.
— Etude de la formation de semiquinone: 12, 138.

E. COMPOSÉS POLYHYDROXYLÉS ET DÉRIVÉS

— Acide aconitique: 181.
— Dosage des pentoses et pentosanes après transformation en furfural: 198.
— Polyhydroxyacides et lactones: 132.

F. COMPOSÉS AMINÉS ET NITRILES

— Etude des produits d'oxydation de l'aniline: 102.
— Sels d'ammonium tétrasubstitué: 208.
— Etude de l'isomérie cis-trans des composés azoïques: 232.
— Tautomérisme des amidines par liaison d'hydrogène: 166.

G. NITRODÉRIVÉS

— Nitrodérivés aliphatiques: 35.
— Etude polarographique de la liaison d'hydrogène des nitrocrésols: 6.

H. ACIDE

— Acide o-phtalique: 44.

I. ORGANOMÉTALLIQUE

— Chlorure de plomb triéthyle: 160.

J. COLORANTS

— Ondes anormales de certains colorants: 142.
— Bleu de méthylène: 13.

K. ALCALOÏDES

— Alcaloïdes divers: 85.

VI. APPLICATION A L'ANALYSE INORGANIQUE GÉNÉRALE

- Détermination de l'oxygène dissous dans les produits d'égout: 70.
- Appareil pour l'enregistrement automatique de la concentration en oxygène des produits d'égout: 71.
- Détermination de $Cl^{-1}NO_2^{-1}$, NO_3^{-1} et de la teneur approximative en protéines des saumures pour conservation de la viande: 72.
- Dosage des nitrate et nitrite séparément et en mélange: 84.
- Distinction entre l'ion hypochlorite et la N chloramine: 54.

VII. APPLICATION A L'ANALYSE MÉTALLURGIQUE

- Elimination de certains éléments avant analyse polarographique: 191.
- Analyse systématique par la méthode polarographique: As, Sb, Bi, Sn, Pb, Cd, Zn, Cu: 109.
- Aluminium et alliages: 39.
  - Détermination de Cu: 136.
  - Détermination de Pb, Zn, Sb, Cu: 32.
  - Détermination de Zn, Ni: 74, 75.
  - Détermination de Pb: 76.
  - Détermination de Cu, Cd, Ni, Zn, Fe, Pb: 173.
- Antimoine: Détermination de l'antimoine dans l'alliage B pour câble électrique: 67.
- Cadmium:
  - Détermination de Cu, Pb, Zn: 156.
- Cobalt:
  - Contrôle polarographique de l'industrie du cobalt: 156.
- Cuivre et alliages:
  - Détermination de Zn dans les alliages de cuivre: 135.
  - Détermination de Sn, Pb, Ni, Zn, dans les alliages de cuivre: 115.
  - Contrôle polarographique en galvanoplastie: 238.
- Etain et alliages:
  - Détermination de Cu, Bi, Pb, Cd, Zn, dans l'étain et les alliages de soudure Pb-Sn: 156.
- Fer:
  - Détermination de Pb, Zn dans les minerais de fer: 174.
- Magnésium: 178.
- Nickel:
  - Analyse des bains de nickelage: 9.
  - Analyse du sulfate de nickel "technique:" 174.

— Phosphate (Bains phosphatés).
  Détermination de Zn, Mn, Pb, Al, NO_3^{-1}: 10.
— Plomb:
  Détermination des impuretés d'un plomb: 156.
  Alliages Pb, Bi, Sn, Cd: 33.
— Potassium et Sodium:
  Détermination de K ou Na dans les sels de ces métaux, l'alumine, la silice, les oxydes ferriques, les sels de calcium et de cuivre ainsi que les matériaux organiques.
— Vanadium dans les aciers: 121.
— Zinc et ses alliages:
  Analyse du zinc "pur": 175.
  Détermination de Cu, Pb, Sn, Cd: 134.
— Analyse d'un mélange de sels de Cu, Bi, Pb, et Cd par polarographie avec l'aide de séparations électrolytiques: 110.
— La 8-Hydroxyquinoléïne en analyse polarographique: 194, 235.

VIII. APPLICATION À LA BIOCHIMIE

— Adénine, adénosine, acide adénylique, adéninecytosine dinucléotide: 53.
— Acide ascorbique: 46, 152.
— Chlorophylle: 209.
— Citrinine: 60.
— Cystéine: 87, 195.
— Cystine: 88, 204 (influence de l'urée lors de la détermination polarographique de la cystine).
— Ferrohémoglobine: étude de la cinétique de l'oxydation de la ferrohémoglobine et d'autres composés ferreux par l'eau oxygénée, 15.
— α Hydroxyphénazine: 140.
— Détection d'une nouvelle substance dans les solutions contenant des nerfs sectionnés: 224.
— Acide nicotinique: 201.
— Détermination de la consommation en oxygène: 137.
— Alcools polyhydroxylés: étude de la formation de cétones par action de "acetobacter suboxydans" sur les alcools polyhydroxylés: 48.
— Pyocyanine: 27.
— Riboflavine: 14.
— Sérum sanguin: Suppression des maxima polarographiques par action du sérum sanguin, 157.
— Streptomycine: 105.
— Thiamine: 234.

— Vitamine E: Composés se rapportant à l'étude de la vitamine E: 150, 184, 185, 186.
— Vitamine K: Composés se rapportant à l'étude de la vitamine K: 55.
— Etude polarographique du cancer: 1, 227.

IX. APPLICATIONS DIVERSES

Toxicologie

— Détermination du plomb: 8.
— Analyse des fumées contenant Pb, ZnO, Cd, Cr_2O_3 et Mn: 104.
— Analyse des fumées de cadmium: 183.

Applications diverses

— Détermination du vanadium dans les composés organiques: 151.
— Analyse de l'acide sulfurique des batteries d'accumulateurs au plomb, détermination de Fe, Sb, Pb: 214.
— Détermination de la teneur en soufre de gélatines photographiques: 165. (essai infructueux).
— Analyse de la fraction de la laine soluble dans l'eau: 131.
— Analyse des bains photographiques: détermination de Al, Cr, SO_3, Ag: 179.
— Etude de la précombustion dans les moteurs à combustion interne: 182.
— Application du polarographe dans l'industrie sucrière: 210, 211, 212.
— Application du polarographe dans l'industrie du tannage: 213.
— Application du polarographe dans l'industrie du papier: 170.
— Conditions d'application du polarographe en photochimie: 129.
— Etude de l'adsorption de certains cations par la bentonite: 4.
— Analyse du graphite utilisé dans la construction des piles sèches (par réduction du maximum de l'oxygène) 38 (essai infructueux).
— Etude de l'oxydation de la lignine par l'oxygène en solution alcaline*.
— Etude de la corrosion métallique par mesure polarographique de la consommation d'oxygène en solution aqueuse**.

---

* C. R. MAC CULLY, *Thèse*, Université d'Oregon, Eugene, Oregon, U.S.A, 1948.
** PIERRE VAN RYSSELBERGHE, *Polarographic Study of Corrosion Phenomena*. Rapport technique pour "Office of Naval Research". Déposé à la Bibliothèque du Congrès, Washington, D.C., 1947.

BIBLIOGRAPHIE*

1 D. Albers, *Z. Biochem.*, 306 (1940) 236–44.

2 I. P. Alimarin and N. B. Ivanov-Emin, *J. Applied Ch.* (*U.S.S.R.*) 17 (1944) 204–12; *C.A.* 39 (1945) 2933.

3 S. R. Ames et C. R. Dawson, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 249–53.

4 R. Amiot, *Compt. rend.*, 212 (1941) 892–3.

5 T. V. Aref'eva, *Trudy Vsesoyuz. Konferent. Sci. Anal. Khim.*, 2 (1943) 463–6; *C.A.*, 39 (1945) 3753.

6 M. J. Astle et W. P. Cropper, *J. Am. Ch. Soc.*, 65 (1943) 2395–9.

7 G. B. Bachman et M. J. Astle, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 2177–81.

8 E. C. Barnes et H. W. Speicher, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 23 (1941) 397–407; *C.A.*, 36 (1942) 1866.

9 V. S. Belaya, N. I. Puchenkina et I. A. Korshunov, *Zavodskaya Lab.*, 11 (1945) 644–8.

10 D. Bigalli et G. Cinquina, *Korrosion u. Metallschutz*, 19 (1943) 282–4; *C.A.* 38, (1944) 4215.

11 K. F. Bonhoeffer et E. Otto, *Z. physik. Ch.*, A 186 (1940) 248–52.

12 R. Brdička, *Z. Electroch.*, 47 (1941) 314–26.

13 R. Brdička, *ibid.*, 48 (1942) 278–88.

14 R. Brdička, *ibid.*, 48 (1942) 689–93.

15 R. Brdička et K. Wiesner, *Naturwiss.*, 31 (1943) 247; *C.A.*, 38 (1944) 13.

16 R. Brdička et K. Wiesner, *Collection Czechoslov.*, 12 (1947) 138–49; *C.A.*, 41 (1947) 5403.

17 B. Breyer et F. Gutmann, *Australian J. Sci.*, 8 (1945) 21–2; *C.A.*, 40 (1946) 3345.

18 B. Breyer et F. Gutmann, *Trans. Faraday Soc.*, 42 (1946) 645–54.

19 F. Buckley et J. K. Taylor, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 87 (1945) 463–78.

20 F. Buckley et J. K. Taylor, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 34 (1945) 97–114; *C.A.*, 39 (1945) 2463.

21 V. Caglioti, G. Sartori et E. Bianchi, *Gazz.*, 72 (1942) 63–8; *C.A.*, 37, 574.

22 M. Calvin et R. H. Bailes, *J. Am. Ch. Soc.*, 68 (1946) 949–54.

23 J. A. Campbell, *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 109.

24 G. Canneri et D. Cozzi, *Gazz.*, 71 (1941) 311–19.

25 V. Capitanio, *Atti Mem. Accad. Sci. Padova*, 57 (1942) 107–17; *Ch. Ztbl.*, 1 (1943) 2012; *C.A.*, 38 (1944) 4532.

26 V. Capitanio et A. Pittoni, *Atti Ist. Veneto Sci.*, Pt. 2 100 (1941) 209–29; *Ch. Ztbl.*, II (1942) 1332; *C.A.*, 37 (1943) 5660.

27 C. Cattaneo et G. Sartori, *Gazz.*, 72 (1942) 38–41; *C.A.*, 37 (1943) 650.

28 S. K. Chirkov, *Zavodskaya Lab.*, 10 (1941) 453–7; *C.A.*, 35 (1941) 7843.

29 S. K. Chirkov, *J. Gen. Ch.* (*U.R.S.S.*) 13 (1943) 503–9; *C.A.*, 39 (1945) 462.

30 S. K. Chirkov, *ibid.*, 14 (1944) 904–13; *C.A.*, 39 (1945) 4803.

31 Chi-Shou Chu, *J. Chinese Ch. Soc.*, 11 (1945) 113–17; *C.A.*, 39 (1945) 1114.

32 A. C. Coates et R. Smart, *J. Soc. Ch. Ind.*, 60 (1941) 249–51.

33 D. Cozzi, *Ann. chim. applicata*, 31 (1941) 65–8; *C.A.*, 35 (1941) 4702.

34 W. R. Crowell, J. Heyrovsky et D. W. Engelkemeir, *J. Am. Ch. Soc.*, 63 (1941) 2888–90.

35 T. De Vries et R. W. Ivett, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 13 (1941) 339–40.

36 M. Dezelic et J. Herak, *Keminijski Vjestnik*, 15/16 (1941–42) 1–20; *Ch. Ztbl.* (1943), II, 1088; *C.A.*, 39 (1945) 63.

37 A. Dravnieks et M. Straumanis, *Z. Anal. Ch.*, 124 (1942) 31–4.

38 C. Drotschmann, *Batterien*, 12 (1944) 260–3; *C.A.*, 39 (1945) 1586.

39 A. T. Etheridge, *Analyst*, 67 (1942) 9–11.

40 A. N. Frumkin, *J. Colloid Sci.*, 1 (1946) 277–91; *C.A.*, 40 (1946) 5322.

41 A. N. Frumkin et V. Levich, *Acta Physicochim.*, *U.R.S.S.*, 21 (1946) 193–212.

42 K. W. Fung, *C.I.E. Journal*, 4 (1946) 85–93; *C.A.*, 40 (1946) 4946.

43 N. H. Furman et C. E. Bricker, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 660–8.

44 N. H. Furman, C. E. Bricker et E. B. Whitesell, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 14 (1942) 333–40.

45 C. H. R. Gentry, *Nature*, 157 (1946) 479–80.

46 W. S. Gilliam, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 217–21.

---

* La référence aux "*Chemical Abstracts*" (*C.A.* publiés par la société américaine de chimie) est indiquée en supplément dans le cas où la source originale ne semble pas immédiatement accessible.

[47] J. B. Gisclard, *ibid.*, 17 (1945) 196.
[48] E. M. Glymph, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 16 (1941) 52–4; *C.A.*, 36 (1942) 4661.
[49] C. Hahn, *Dansk Tids Farm.*, 19 (1943) 34–8; *C.A.*, 39 (1945) 5197.
[50] W. E. Harris et I. M. Kolthoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 67 (1945) 1484–90; *ibid.*, 69 (1947) 446–51.
[51] R. Haul et E. Scholz, *Naturwissenschaften*, 32 (1944) 294–5; *C.A.*, 40 (1946) 2764.
[52] H. G. Heal, *Nature*, 157 (1946) 225.
[53] J. C. Heath, *Nature*, 158 (1946) 23.
[54] K. Heller et E. N. Jenkins, *ibid.*, 158 (1946) 706.
[55] E. B. Hershberg, J. K. Wolfe et L. F. Fieser, *J. Am. Ch. Soc.*, 62 (1940) 3517–18.
[56] L. W. Hettich, *Brevet Allemand*, 723.185, 11 juin 1942.
[57] J. Heyrovsky, *Polarographie*, Springer-Verlag, Wien 1941.
[58] J. Heyrovsky et J. Forejt, *Z. Physik. Ch.*, 193 (1943) 77–96.
[59] J. Heyrovsky, F. Sorm et J. Frejt, *Collection Czechoslov.*, 12 (1947) 11–38; *C.A.*, 41 (1947) 5402.
[60] H. W. Hirschy et P. M. Ruoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 1490–1.
[61] H. Hohn, *Metall u. Erz*, 40 (1943) 197–204; *C.A.*, 38 (1944) 2854.
[62] Y. P. Hokhstein, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 10 (1940) 1663–7; *C.A.*, 35 (1941) 3147.
[63] Y. P. Hokhstein, *ibid.*, 10 (1940) 1725–32; *C.A.*, 35 (1941) 4661.
[64] L. Holleck, *Z. Elektroch.*, 49 (1943) 400–6.
[65] L. Holleck, *ibid.*, 49 (1943) 496.
[66] R. Höltje et R. Geyer, *Z. anorg. Ch.*, 246 (1941) 258–74.
[67] H. F. Hourigan, *Analyst*, 71 (1946) 524–7.
[68] D. H. Hume et W. E. Harris, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 15 (1943) 465.
[69] D. H. Hume et I. M. Kolthoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 65 (1943) 1897–1901.
[70] R. S. Ingols, *Sewage Works J.*, 13 (1941) 1097–1109; *C.A.*, 36 (1942) 2656.
[71] R. S. Ingols, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 14 (1942) 256–8.
[72] M. Ingram, *J. Soc. Ch. Ind.*, 60 (1941) 126–31.
[73] Z. A. Iofa, V. V. Losev et I. I. Tret'yakov, *J. Phys. Ch., U.S.S.R.*, 19 (1945) 358–64; *C.A.*, 40 (1946) 1738.
[74] F. Jablonski et H. Moritz, *Aluminum*, 26 (1944) 38–42; *C.A.*, 39 (1945) 1818.
[75] F. Jablonski et H. Moritz, *ibid.*, 26 (1944) 97–9; *C.A.*, 40 (1946) 4615.
[76] F. Jablosnki et H. Moritz, *ibid.*, 26 (1944) 245–7; *C.A.*, 40 (1946) 4615.
[77] G. Jessop, *Nature*, 158 (1946) 59.
[78] H. O. Johnson, J. R. Weaver et L. Lykken, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 19 (1947) 481–3.
[79] G. J. Kahan, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 14 (1942) 549.
[80] E. A. Kanevskii, *J. Applied Ch., U.R.S.S.*, 17 (1944) 514–9; *C.A.*, 39 (1945) 4017.
[81] O. Kanner, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 91 (1947), sous presse.
[82] J. Karpati, *Congr. Intern. Tech. Chim. Ind. Agr., Compt. Rend.*, VIe Congr., Budapest, 2 (1939) 461–7; *Ch. Ztbl.*, I, 1940, 2682; *C.A.*, 36 (1942) 2810.
[83] B. M. Keefer, *J. Am. Ch. Soc.*, 68 (1946) 2329–31.
[84] B. Keilin et J. W. Otvos, *J. Am. Ch. Soc.*, 68 (1946) 2665–8.
[85] H. F. W. Kirkpatrick, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 18 (1945) 245–51; *C.A.*, 40 (1946) 1279; *ibid.*, 18 (1945) 338–50; *C.A.* 40 (1946) 2932; *ibid.*, 19 (1946) 8–13; *C.A.*, 40 (1946) 4478; *ibid.*, 19 (1946) 127–34; *C.A.*, 40 (1946) 6210.
[86] I. M. Kolthoff, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 14 (1942) 195–200.
[87] I. M. Kolthoff et C. Barnum, *J. Am. Ch. Soc.*, 62 (1940) 3061–5.
[88] I. M. Kolthoff et C. Barnum, *ibid.*, 63 (1941) 520–6.
[89] I. M. Kolthoff et W. E. Harris, *ibid.*, 68 (1946) 1175–9.
[90] I. M. Kolthoff et G. J. Kahan, *ibid.*, 64 (1942) 2553–7.
[91] I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1941.
[92] I. M. Kolthoff et E. F. Orlemann, *J. Am. Ch. Soc.*, 63 (1941) 2085–8.
[93] I. A. Korshunov, *Zavodskaya Lab.*, 11 (1945) 734–6; *C.A.*, 40 (1946) 2360.
[94] I. A. Korshunov et A. P. Rostokin, *ibid.*, 12 (1946) 376–8; *C.A.*, 40 (1946) 6896.
[95] T. A. Kryukova, *ibid.*, 9 (1940) 699–702; *Khim. Referat. Zhur.*, 4, No. 2 (1941) 18; *C.A.*, 37 (1943) 2679.
[96] T. A. Kryukova, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 950–7; *C.A.*, 35 (1941) 1324.
[97] T. A. Kryukova et B. N. Kabanov, *J. Phys. Ch., U.S.S.R.*, 15 (1941) 475–80; *C.A.*, 36 (1942) 6420.

98 T. A. Kryukova et B. N. Kabanov, *J. Gen. Ch., U.S.S.R.*, 15 (1945) 294–302; *C.A.*, 40 (1946) 3345.
99 H. A. Laitinen, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 289–96 (1942).
100 H. A. Laitinen et S. Wawzonek, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 1765–8.
101 A. Langer, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 454–6.
102 D. Lester et L. A. Greenberg, *J. Am. Ch. Soc.*, 66 (1944) 496.
103 B. Levich, *Acta Physicochim., U.S.S.R.*, 17 (1942) 257–307.
104 L. Levine, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 27 (1945) 171–7; *C.A.*, 39 (1945) 4813.
105 G. B. Levy, P. Schweb et J. W. Sackett, *J. Am. Ch. Soc.*, 68 (1946) 528.
106 J. J. Lingane, *ibid.*, 64 (1942) 1001–7.
107 J. J. Lingane, *ibid.*, 64 (1942) 2182–90.
108 J. J. Lingane, *ibid.*, 65 (1943) 866–72.
109 J. J. Lingane, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 15 (1943) 583–90.
110 J. J. Lingane, *ibid.*, 16 (1944) 147–52.
111 J. J. Lingane, *ibid.*, 16 (1944) 329–30.
112 J. J. Lingane, *J. Am. Ch. Soc.*, 67 (1945) 182–8.
113 J. J. Lingane, *ibid.*, 67 (1945) 919–22.
114 J. J. Lingane, *ibid.*, 68 (1946) 2448–53.
115 J. J. Lingane, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 18 (1946) 429–32.
116 J. J. Lingane, *ibid.*, 18 (1946) 734–38.
117 J. J. Lingane et B. A. Loveridge, *J. Am. Ch. Soc.*, 66 (1944) 1425–31.
118 J. J. Lingane et B. A. Loveridge, *ibid.*, 68 (1946) 395–7.
119 J. J. Lingane et L. Meites, *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 1021.
120 J. J. Lingane et L. Meites, *ibid.*, 69 (1947) 1882–6.
121 J. J. Lingane et L. Meites, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 19 (1947) 159–61.
122 J. J. Lingane et F. Nishida, *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 530–3.
123 J. J. Lingane, C. G. Swain et M. Fields, *ibid.*, 65 (1943) 1348–53.
124 J. M. Lupton et C. C. Lynch, *ibid.*, 66 (1944) 697–700.
125 L. Lykken, D. J. Pompeo et J. R. Weaver, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 724–8.
126 C. Mac Aleavy, *Brevet Belge*, 443003, 1941.
127 W. M. Mac Nevin et E. W. Balis, *J. Am. Ch. Soc.*, 65 (1943) 660–5.
128 V. Majer, *Chem. Listy*, 37 (1943) 202–4; *Ch. Ztbl.* I (1944) 236; *C.A.*, 39 (1945) 2–257.
129 W. M. Manning, *Trans. Wisconsin Acad. Sci.*, 35 (1943) 221–33; *C.A.*, 38 (1944) 6211.
130 Z. S. Mansurova, N. I. Puchenkina et I. A. Korshunov, *Zadskaya Lab.*, 11 (1945) 635–40; *C.A.*, 40 (1946) 2763.
131 T. U. Marron et J. I. Routh, *Arch. Biochem.*, 4 (1944) 319–32; *C.A.*, 39 (1945) 949.
132 H. Matheson, H. S. Isbell et E. R. Smith, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 28 (1942) 95–131; *C.A.*, 36 (1942) 2841.
133 S. D. Miller, *Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim.*, 2 (1943) 551–8; *C.A.*, 39 (1945) 3750.
134 G. W. C. Milner, *Metallurgia*, 33 (1946) 321–3; *C.A.*, 40 (1946) 4615.
135 G. W. C. Milner, *ibid.*, 35 (1947) 265–7, 307–9; *C.A.*, 41 (1947) 5047.
136 I. B. Mizetskaya, *J. Applied Chem., U.S.S.R.*, 19 (1946) 400–3.
137 O. Müller, *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.*, 7 (1939) 59–73; *C.A.*, 38 (1944) 302.
138 O. Müller, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 40, Art. 2 (1940) 91–109; *C.A.*, 35 (1941) 2798.
139 O. Müller, *J. Ch. Education*, 18 (1941) 111–5; *C.A.*, 35 (1941) 2749.
140 O. Müller, *J. Biol. Ch.*, 145 (1942) 425–41; *C.A.*, 37 (1943) 836.
141 O. Müller, *J. Am. Ch. Soc.*, 66 (1944) 1019–23.
142 O. Müller, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 87 (1945) 441–62.
143 P. Nyman, *Svensk Farm. Tid.*, 47 (1943) 401–6, 429–30; *C.A.*, 38 (1944) 5365.
144 P. Nyman et F. Reimers, *Dansk Tids. Farm.*, 11 (1941) 292–8; *C.A.*, 36 (1942) 5941.
145 B. Y. Ogrin et A. A. Braun, *Zavodskaya Lab.*, 10 (1941) 467–9; *C.A.*, 35 (1941) 8206.
146 E. F. Orlemann et I. M. Kolthoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 833–8.
147 E. F. Orlemann et I. M. Kolthoff, *ibid.*, 64 (1942) 1044–52; *ibid.*, 64 (1942) 1970–7.
148 Th. Østerud et M. Prytz, *Arch. Math. Naturvidenskab*, 47 (1943) 73–81; *C.A.*, 39 (1945) 2023.
149 J. E. Page et F. A. Robinson, *J. Soc. Ch. Ind.*, 61 (1942) 93–6; *C.A.*, 36 (1942) 5725.
150 J. E. Page et F. A. Robinson, *J. Ch. Soc.*, (1943) 133–5.
151 J. E. Page et F. A. Robinson, *Analyst*, 68 (1843) 269–71.

[152] J. E. Page et J. G. Waller, *ibid.*, 71 (1946) 65–6.
[153] L. Palasciano, *Boll. Sci. Facolta Chim. Ind. Bologna*, (1941) 83–4; *Ch. Ztbl.*, I (1942) 1363; *C.A.*, 37 (1943) 2642.
[154] R. Pasternak et H. v. Halban, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 190–9; *C.A.*, 40 (1946) 3072.
[155] G. E. Philbrook et H. M. Grubb, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 19 (1947) 7.
[156] S. A. Pletenev, T. V. Aref'eva, E. M. Tal et E. I. Dubovitskaya, *Zavodskaya Lab.*, 12 (1946) 38–58; *C.A.*, 40 (1946) 7046.
[157] E. Poli, *Arch. Ital. Med. Sper.*, 4 (1939) 819–26; *C.A.*, 37 (1943) 6314.
[158] M. Prytz et T. Østerud, *Tids. Kjemi, Bergvesen Met.*, 1 (1941) 27–31; *C.A.*, 35 (1941)7761.
[159] G. Reboul et F. Bon, *Compt. rend.*, 222 (1946) 286; *ibid.*, 224 (1947) 1263–4.
[160] L. Riccoboni, *Gazz.*, 71 (1941) 1–15; *ibib.*, 72 (1942) 47–62; *C.A.*, 37 (1943) 574.
[161] J. P. R. Riches, *Nature*, 151 (1946) 479.
[162] J. P. R. Riches, *ibid.*, 157 (1946) 520.
[163] A. Rius et J. L. Mari, *Anales Fis. y Quim*, 42 (1946) 617–44.
[164] M. T. Rossetti, *Atti Dell' Ist. Veneto di Sci.*, 52, II (1943–44) 77–83.
[165] A. Rousselot et N. Lamy, *Sci. Ind. Phot.*, 17 (1946) 1–12; *C.A.*, 40, (1946) 3991.
[166] M. E. Runner, M. L. Kilpatrick et E. C. Wagner, *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 1406–10.
[167] G. Sartori, *Gazz.*, 71 (1941) 263–8; *C.A.*, 36 (1942) 6932.
[168] G. Sartori et C. Catteno, *ibid.*, 71 (1941) 713–22; *C.A.*, 36 (1942) 7018.
[169] G. Scaramelli, *Boll. Sci. Facolta Chim. Ind. Bologna*, 3 (1942) 205–6; *Ch. Ztbl.*, II (1943) 1180–1; *C.A.*, 38 (1944) 6281.
[170] K. Schwabe, *Papier Fabr.*, 39 (1941) 241–6; *C.A.*, 36 (1942) 6105.
[171] K. E. Schwarz, H. J. Schröder et M. v. Stackelberg, *Z. Elektroch.*, 48 (1942) 6–9.
[172] G. Semerano, *Gazz.*, 71 (1941) 447–61.
[173] G. Semerano et V. Capitanio, *Mikrochemie*, 30 (1942) 71–76.
[174] G. Semerano et V. Capitanio, *Atti Ist. Veneto Sci.*, 52, II (1942) 229–35.
[175] G. Semerano et L. Mendini, *ibid.*, 53 (1943–44) 367–76.
[176] G. Semerano et B. Polaczek, *Gazz.*, 70 (1940) 448–57; *Ch. Ztbl.*, II (1940) 2004; *C.A.*, 36 (1942) 6422.
[177] G. Semerano et L. Riccoboni, *Gazz.*, 72 (1942) 297–403; *Ch. Ztbl.*, II (1942) 2395; *C.A.*, 38 (1944) 2895.
[178] G. Semerano et I. Ronchi, *Atti Ist. Veneto Sci.*, C, II (1940–41) 397–417.
[179] V. C. Shaner et M. R. Sparks, *J. Soc. Motion Picture Engrs*, 45 (1945) 20–32; *C.A.*, 39 (1945) 4291.
[180] M. Shinagawa, *J. Ch. Soc. Japan*, 65 (1944) 319–22; *ibid.*, 65 (1944) 401–3; *ibid.*, 65 (1944) 507–9; *C.A.*, 40 (1946) 3392.
[181] I. D. Shiva Rao, *J. Univ. Bombay*, 10 Pt. 3 (1941) 56–68; *C.A.*, 36 (1942) 3786.
[182] V. Ya. Shtern et S. Pollyak, *Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim.*, 2 (1943) 603–14; *C.A.*, 39 (1945) 3896.
[183] L. Silverman, *Chemist Analyst*, 35 (1946) 53–5; *C.A.*, 41 (1947) 46.
[184] L. I. Smith, I. M. Kolthoff, S. Wawzonek et P. M. Ruoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 63 (1941) 1018–24.
[185] L. I. Smith, L. J. Spillane et I. M. Kolthoff, *ibid.*, 64 (1942) 447–51.
[186] L. I. Smith, L. J. Spillane et I. M. Kolthoff, *ibid.*, 64 (1942) 644–5.
[187] E. R. Smith, J. K. Taylor et R. E. Smith, *J. Research Natl. Bur. Standard*, 37 (1946) 151–5; *C.A.*, 41 (1947) 1158.
[188] P. Souchay, *Ann. chim.*, 18 (1943) 73–96.
[189] P. Souchay, *ibid.*, 19 (1944) 102–29.
[190] M. v. Stackelberg et H. Schutz, *Kolloid-Z.*, 105 (1943) 20–6.
[191] M. H. Steinmetz, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 14 (1942) 109.
[192] J. T. Stock, *Analyst.*, 71 (1946) 583–5.
[193] K. G. Stone, *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 1832.
[194] K. G. Stone et N. H. Furman, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 16 (1944) 596–8.
[195] A. G. Stromberg, *J. Phys. Ch., U.S.S.R.*, 20 (1946) 409–19; *C.A.*, 40 (1946) 6945.
[196] A. G. Stromberg et L. M. Reinus, *J. Phys. Ch., U.S.S.R.*, 20 (1946) 693–705; *C.A.*, 41 (1947) 343.
[197] F. Takazawa et L. Smith, *Proc. Iowa Acad. Sci.*, 51 (1944) 301–7; *C.A.*, 40 (1946) 3072.
[198] I. Tati, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 16 (1940) 1057–63; *C.A.*, 35 (1941) 6827.
[199] J. K. Taylor, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 19 (1947) 368–72.

200 J. K. Taylor, *ibid.*, 19 (1947) 478–9.

201 P. C. Tompkins et C. L. A. Schmidt, *J. Biol. Ch.*, 143 (1942) 643–53.

202 V. F. Toropova, *J. Gen. Ch.*, *U.S.S.R.*, 11 (1941) 1211–4; *C.A.*, 39 (1945) 4016.

203 V. F. Toropova, *J. Gen. Ch.*, *U.S.S.R.*, 15 (1945) 603–7; *C.A.*, 40 (1946) 5656.

204 C. Tropp et F. Geiger, *Z. physiol. Ch.*, 272 (1942) 121–33; *C.A.*, 37 (1943) 2761.

205 P. Van Rysselberghe, *J. Am. Ch. Soc.*, 68 (1946) 2047–9.

206 P. Van Rysselberghe et G. J. Alkire, *ibid.*, 66 (1944) 1801.

207 P. Van Rysselberghe, G. J. Alkire et J. M. Mc Gee, *ibid.*, 68 (1946) 2050–5.

208 P. Van Rysselberghe et J. M. Mc Gee, *ibid.*, 67 (1945) 1039–40.

209 P. Van Rysselberghe, J. M. Mc Gee, A. H. Gropp et R. W. Lane, *ibid.*, 69 (1947) 809–14.

210 I. Vavruch, *Z. Zuckerind. Böhmen Mähren*, 65 (1942) 139–44; *Ch. Ztbl.*, II (1942) 602; *C.A.*, 37 (1943) 5609.

211 I. Vavruch, *ibid.*, 66 (1943) 35–40; *Ch. Ztbl.*, I (1943) 902; *C.A.*, 38 (1944) 6585.

212 I. Vavruch, *ibid.*, 66 (1943) 161–3; *Ch. Ztbl.*, II (1943) 378; *C.A.*, 38 (1944) 5100.

213 A. K. Vlček, V. Mansfeld et D. Krkoskova, *Collegium*, (1943) 231–44; *C.A.*, 40 (1946) 6279.

214 A. C. Walker, *Bell Labs Record*, 22 (1944) 349–54; *C.A.*, (1944) 2883.

215 A. Walkley, *J. Am. Ch. Soc.*, 63 (1941) 2278–9.

216 H. Wanner, *Helv.*, 28 (1945) 23–6; *C.A.*, 40 (1946) 791.

217 B. Warhowsky, P. J. Elving et J. Mandel, *Ind. Eng. Ch.*, *Anal. Ed.*, 19 (1947) 161–4.

218 S. Wawzonek et J. W. Fan, *J. Am. Ch. Soc.*, 68 (1946) 2541–4.

219 S. Wawzonek et H. A. Laitinen, *ibid.*, 63 (1941) 2341–3.

220 S. Wawzonek et H. A. Laitinen, *ibid.*, 64 (1942) 2365–8.

221 S. Wawzonek, H. A. Laitinen et S. J. Kwiatkowski, *ibid.*, 66 (1944) 827–30.

222 S. Wawzonek, R. C. Reck, W. W. Vaught et J. W. Fan, *ibid.*, 67 (1945) 1300–2.

223 S. Weidmann, *Experientia*, 1 (1945) 61–2; *C.A.*, 40 (1946) 3809.

225 E. Weinig, *Chem. Fabrik*, 14 (1941) 361; *Ch. Ztbl.*, II (1942) 1943; *C.A.*, 38 (1944) 2527.

226 P. W. West et E. S. Amis, *Science*, 101 (1945) 71–2.

227 B. B. Westfall, J. W. Thompson, D. Burk, R. Bishop, G. Jarrels et R. Moore, *J. Natl. Canaer Inst.*, 5 (1945) 407–14; *C.A.*, 39 (1945) 4960.

228 J. B. Willis, *J. Am. Ch. Soc.*, 66 (1944) 1067–9; *ibid.*, 67 (1945) 547–50.

229 J. B. Willis, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 78 (1946) 239–45; *C.A.*, 40 (1946) 3663.

230 J. B. Willis, J. A. Friend et D. P. Mellor, *J. Am. Ch. Soc.*, 67 (1945) 1680–3.

231 N. H. Wilson et W. Hutchinson, *Analyst.*, 72 (1947) 149–52.

232 A. Winkel et H. Siebert, *Ber.*, 74 B (1941) 670–5.

233 H. Wolfson, *Nature*, 153 (1944) 375–6.

234 A. Wollenberger, *Science*, 101 (1945) 386–8.

235 A. M. Zan'ko, *Dopvidi Akad. Nank.*, *U.S.S.R.*, (1940) 27–31, 32–5; *Ch. Ztbl.*, II (1942) 1606–7; *C.A.*, 37 (1943) 5921.

236 A. M. Zan'ko, B. A. Geller et F. A. Manusova, *Zavodskaya Lab.*, 10 (1941) 458–61; *C.A.*, 35 (1941) 7869.

237 A. M. Zan'ko et F. A. Manusova, *J. Gen. Ch.*, *U.S.S.R.*, 10 (1940) 1171–6; *C.A.*, 35 (1941) 2808.

238 H. E. Zentler Gordon et E. R. Roberts, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 90 (1946) (sous presse).

239 I. Zlotowski et I. M. Kolthoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 1297–1301.

240 I. Zlotowski et I. M. Kolthoff, *ibid.*, 66 (1944) 1431–5.

241 I. Zlotowski et I. M. Kolthoff, *J. Phys. Ch.*, 49 (1945) 386–405.

Reçu le 14 novembre 1947

NEUE VERFAHREN ZUR JODOMETRISCHEN MIKROBESTIMMUNG VON JODID- BZW. BROMIDION

von

E. SCHULEK

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)

Das Prinzip aller jodometrischen Bestimmungsverfahren — so auch der jodometrischen Jodid-, bzw. Bromidbestimmung — kann mit der Gleichung

$$2\,I' \rightleftharpoons I_2 + 2\,\varepsilon \qquad (1)$$

ausgedrückt werden. Der Endpunkt der im Sinne des oberen Pfeiles auf die Einwirkung oxydierender Stoffe ablaufenden Reaktion ist schwer zu beobachten. Darum verwendet man auf diese Reaktion gegründete Verfahren zur Jodidbestimmung im allgemeinen nicht. Verfahren, nach welchen das mit einem Überschuss von Oxydationsmitteln freigemachte Jod im Sinne des unteren Pfeiles sich abspielender Reaktion wieder reduziert wird, sind wohl bekannt. Natürlich muss das bei diesen Verfahren freigemachte Jod entweder durch Ausschütteln, oder Abdestillieren des Jods, oder aber durch Unschädlichmachen des überschüssigen Oxydationsmittels mit geeigneten Reagenzien isoliert werden. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes mittels Stärkelösung ist wohl eine der genauesten Methoden. Der Vorteil dieser Methoden besteht in der besonderen Spezifität der Jodstärkereaktion.

Das Jodidion kann aber unter geeigneten Umständen auch zu Jodation oxydiert werden:

$$I' + 3\,H_2O \rightleftharpoons IO_3' + 6\,H^{\cdot} + 6\,\varepsilon \qquad (2)$$

Diese Reaktion kann auch der Jodidbestimmung zu Grund gelegt werden, obwohl der Endpunkt dieser Reaktion im Sinne des oberen Pfeiles wieder schwer zu treffen ist. Arbeitet man dagegen aber so, dass man das Oxydationsmittel im Überschuss anwendet, welcher dann auf geeignete Weise entfernt wird, so hat man besonders geeignete Verfahren zur Bestimmung von Jodidion auch im Fall, wenn dieses in ganz winziger Menge vorhanden ist. Solches Verfahren hat zuerst L. W. WINKLER[1] in Vorschlag gebracht. Die Methode von WINKLER ist auch heute noch das zuverlässlichste Mikroverfahren zur Jodidbestimmung.

Literatur S. 86.

Der Vollständigkeit halber werden schon an dieser Stelle jene Methoden erwähnt, wo das Jodidion zu positiv geladenem Jodion oxydiert wird:

$$I' \rightleftharpoons I^{\cdot} + 2\,\varepsilon \qquad (3)$$

$$I_2 \rightleftharpoons 2\,I^{\cdot} + 2\,\varepsilon \qquad (4)$$

Das positiv geladene Jodion wird in dem Verfahren von R. LANG[2] als J.CN, in dem von D. LEWIS[3] als Monojodaceton, in dem von L. W. ANDREWS[4] als J.Cl, endlich in dem von L. W. WINKLER[5] als J.Br abgefangen.

Alle erwähnten Verfahren können zur Bestimmung von Jod auch in Gegenwart von Bromiden und Chloriden unter geeigneten Verhältnissen verwendet werden.

Zur Bestimmung von Bromidion muss zuerst das Brom in Freiheit gesetzt, dann isoliert werden, damit es dann jodometrisch, wie üblich, bestimmt werden kann. Das Isolieren wird mittels Destillation durchgeführt.

Nach L. W. WINKER[6] oxydiert man das Bromidion mittels $KMnO_4$-Lösung in 4 n. schwefelsaurer Lösung in der Siedehitze. Unter diesen Umständen wird das Chloridion nicht angegriffen, wenn es in einer Menge von nicht über 20 mg in 100 ml vorhanden ist. So konnte WINKLER das Bromgehalt der Alkalibromide durch direkte Titration mittels 0.1 n $KMnO_4$-Lösung in der Siedehitze bestimmen. Er konnte aber auch auf Grund der oben erwähnten Beobachtung ein Verfahren[7] ausarbeiten, wo das Brom durch erneuerte Destillation von dem mitübergegangenen Chlor isoliert und auch jodometrisch bestimmt werden konnte. FR. L. HAHN[8] hat aus den entsprechenden Redoxpotentialen rechnerisch nachgewiesen, dass eine vollkommene Trennung der Bromid- und Chloridionen durch Destillation mittels oxydierender Stoffe nicht durchführbar ist.

Eine Lösung der Frage der Bromidbestimmung in Gegenwart von Chloriden wäre die Oxydation des Bromids zu Bromat, welches dann jodometrisch erfasst werden kann. I. WESZELSZKY[9], Z. SZABÓ[10], dann unabhängig von ihnen J. H. VAN DER MEULEN[11], später I. M. KOLTHOFF[12] haben diesen Weg eingeschlagen. Allerdings bleibt als grosser Nachteil dieser Verfahren die unvermeidliche Chloratbildung, wenn Hypochlorit, als Oxydationsmittel angewandt wird.

Die einfachsten Gleichungen der erwähnten Bromidbestimmungen sind:

$$2\,Br' \rightleftharpoons Br_2 + 2\,\varepsilon \qquad (5)$$

$$Br' + 3\,H_2O \rightleftharpoons BrO_3' + 6\,H^{\cdot} + 6\,\varepsilon \qquad (6)$$

Das Bromidion lässt sich ebenso, wie das Jodidion, obwohl viel schwerer als jenes, zu positiv geladenem Bromion oxydieren, welches dann nach R. BERG[13] und S. J. SCHODZEW[14], als Br.CN abgefangen wird. Als Oxydationsmittel verwendet BERG $KBrO_3$, SCHODZEW Chlorwasser, R. LANG[15] $KMnO_4$. Hier muss aber, im Gegensatz zu der ganz ähnlichen Jodidbestimmung, wo der Endpunkt genau beobachtet werden kann, das Oxydationsmittel im Überschuss genommen werden,

Literatur S. 86.

welcher dann vor der jodometrischen Bestimmung des Br.CN-s sich nur verhältnismässig umständlich beseitigen lässt.

Allerdings müssen die Reaktionen zwischen den Halogenen: J_2,Br_2 und Cl_2, und den Alkalicyaniden, so wie diejenige zwischen jenen und dem HCN etwas eingehender besprochen werden.

Die erwähnten Halogene reagieren mit den Alkalicyaniden nach folgenden Gleichungen:

$$CN' + J_2 \rightleftharpoons JCN + J' \qquad (7)$$

$$CN' + Br_2 \rightleftharpoons BrCN + Br' \qquad (8)$$

$$CN' + Cl_2 \rightleftharpoons ClCN + Cl' \qquad (9)$$

Die entstandenen Halogencyanide sind in ihrem molecularen Auf bau wahrscheinlich ähnlich. Das Jod und das Brom besitzen nach dem heutigen Stand unseres Wissens einen positiven Charakter, das Chlor dürfte aber in dieser Verbindung negative Charakter haben. R. H. CLARK und H. R. L. STREIGHT[16] sind allerdings der Auffassung, dass die Halogencyanide "elektromeren" Charakter besitzen.

Die Entstehungsbedingungen der Halogencyanide sind voneinander mehrwenig abweichend.

Das JCN entsteht nur dann aus elementarem J_2 und Cyanidion, wenn das Wasserstoffexponent einen bestimmten Wert erreicht. Das Optimum des Entstehens liegt in alkalischem Gebiet etwa zwischen $p_H = 10$ und 12. In saurem Medium wird nur dann JCN gebildet, wenn das Jodion zuerst zu freiem Jod und das letztere zu positiv geladenem Jod oxydiert wird:

$$J_2 + 2\,HCN + "O" = 2\,JCN + H_2O \qquad (10)$$

$$J' + HCN + H^{\cdot} + "O" = JCN + H_2O \qquad (11)$$

Allerdings können beide Reaktionen einfacher mit den Gleichungen (3) und (4) ausgedrückt werden. Das freie Jod kann selbst als Oxydationsmittel gegenüber dem HCN nicht auftreten.

Entsprechende Reduktionsmittel: so das Jodidion selbst, das Thiosulfation, reduzieren das positiv geladene Jodion zu freiem J_2, welch letzteres dann nach weiterem Zusatz von Thiosulfat zu Jodidion reduziert wird.

In alkalischer Lösung reagiert das elementare Jod mit den Hydroxylionen unter Bildung von Hypojodit, welches dann das Cyanid zu Cyanat oxydiert. Diese Reaktion läuft aber nach unseren Beobachtungen bzw. Messungen in zwei Phasen ab. Die Reaktion zwischen J_2 und Hydroxylionen führt zu einem Gleichgewicht. Ist also Cyanidion vorhanden, so entsteht zuerst J.CN, welches aber in der zweiten Phase der Reaktion mit den Hydroxylionen unter Bildung von Cyanat reagiert:

$$JCN + 2\,OH' = CNO' + J' + H_2O \qquad (12)$$

Dies konnte folgender Weise bewiesen werden. Giesst man zu einer frisch berei-

Literatur S. 86.

teten, nicht allzu alkalischen Hypojoditlösung eine 5%-tige KCN- und gleich darauf eine 5%-ige Phenollösung, so färbt sich das angesäuerte Reaktionsgemisch von dem ausgeschiedenen Jod gelb. Der Thiosulfatgebrauch dieser Lösung ist bedeutend. Wiederholt man den Versuch aber ohne KCN, so lässt sich zwar freies Jod mit Stärkelösung nachweisen, aber der Verbrauch an Thiosulfat bleibt ganz unbedeutend (1–2 Tropfen 0.1 n Lösung). (Hypojodit, Hypobromit und Hypochlorit* reagieren mit dem Phenol augenblicklich, das JCN, BrCN und ClCN dagegen nicht.)

Das Entstehen von BrCN aus elementarem Brom und Cyanid ist auch in stark saurer Lösung gesichert, obwohl die Bildung von BrCN eine bedeutend langsamere Reaktion ist, als die des JCN. Dieses gilt auch in dem Fall, wenn das Bromidion in saurer Lösung durch geeignete Oxydationsmittel zu BrCN oxydiert werden soll. Der Endpunkt dieser Reaktion ist eben deshalb schwer zu treffen. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in dem, dass das Brom eine bedeutend stärkere Elektronaffinität, als das Jod besitzt.

In alkalischer Lösung reagiert das Brom, bzw. das Hypobromit dem Hypojodit ganz ähnlich. Auch hier läuft die Reaktion in zwei Phasen ab. Zuerst bildet sich das BrCN, welches dann mit den Hydroxylionen von deren Konzentration abhängig, aber mit grösserer Geschwindigkeit als das JCN, sich in Cyanat- und Bromidionen umsetzt:

$$BrO' + CN' + H_2O = BrCN + 2\,OH' \qquad (13)$$

$$BrCN + 2\,OH' = CNO' + Br' + H_2O \qquad (14)$$

Der Ablauf dieser Reaktionen kann mit den beim JCN beschriebenen Versuchen bewiesen werden. (Der eigentümliche Geruch von BrCN ist schon beim Zusammengiessen der Hypobromit- und Cyanidlösungen wahr zu nehmen!)

Die wichtigste Eigenschaft des BrCN-s ist von unserem Standpunkt, dass es in saurem Medium das Jodidion zu freiem Jod oxydiert.

$$BrCN + 2\,J' = J_2 + Br' + CN' \qquad (15)$$

Diese Reaktion — obwohl eine Zeitreaktion, welche von der Jodidion-Konzentration besonders abhängig ist — macht es möglich das BrCN jodometrisch zu bestimmen. Es ist noch wohl zu bemerken, dass das BrCN nicht nur in hydroxyl- (Gleichung 14) sondern auch — wie es wir nachgewiesen haben — in hydrogenionhaltiger Lösung hydrolytisch gespalten werden kann, wo zwischen den Spaltprodukten auch Nitrit nachgewiesen werden konnte. (H_3N war nicht nachweisbar) Dies kann nur unter der Voraussetzung gedeutet werden, dass das primäre Spaltprodukt teils Ameisensäure, teils Hydroxylamin ist, welch letzteres durch das BrCN zu salpetriger Säure oxydiert wird:

---

* Nach Untersuchungen von L. FARKAS und M. LEWIN[17] reagiert das Hypochlorit mit dem Phenol von der Alkalikonzentration abhängig von dem Hypobromit abweichend so, dass neue Verfahren, auf dieses Verhalten zur Bestimmung von Hypochloriten in Gegenwart von Hypobromiten sowie auch zur Bestimmung von Bromidion (Oxydation des Bromidions zu Hypobromit mittels Hypochlorits) aufgebaut werden konnten.

Literatur S. 86.

$$BrCN + 3\,H_2O = HCOOH + HBr + NH_2OH \tag{16}$$

$$NH_2OH + 2\,BrCN + H_2O = HNO_2 + 2\,HBr + 2\,HCN \tag{17}$$

Allerdings erfordert diese Deutung noch weitere Beweise. (H_3N kann in entsprechend verdünnten Lösungen mit Nessler'-s Reagens, die salpetrige Säure mit GRIESS-ILOSVAY'-schen Reagens nachgewiesen werden.)

Das elementare Chlor reagiert mit Cyaniden sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung unter Bildung von ClCN. Diese Reaktion ist eine augenblickliche. Aus Hypochloriten unter Einwirkung von Cyaniden entsteht zuerst das von seinem eigentümlichen Geruch leicht wahrnehmbare ClCN, welches dann durch die Hydroxylionen zu Cyanat- (später zu $H_4N \cdot HCO_3$) und Chloridion umgewandelt wird. — Lassen wir das Chlor in saurer Lösung mit Cyanid im Überschuss reagieren, so entsteht neben den das Jodidion nicht oxydierenden ClCN — wenn auch in geringer Menge — ein das Jodidion oxydierendes Reaktionsprodukt. Diese Lösung, (auch ohne Hinzugabe von KJ) erscheint schwach gelb gefärbt. — Die nicht oxydierende Eigenschaft des ClCN macht es nach unserer Meinung wahrscheinlich, dass das Cl in dieser Verbindung, keine positive Ladung besitzt, — Das Chloridon lässt sich nur unter ganz besonderen Umständen zu ClCN oxydieren.

Nach dem Besprechen der Reaktionen zwischen Halogenen und Cyaniden sollen nun diejenige betrachtet werden, die zwischen den Cyaniden einerseits und den "gemischten" Halogenen, insbesondere dem BrCl anderseits ablaufen. Unsere diesbezüglichen Versuche, welche besonders in quantitativer Hinsicht ganz interesssante Resultate aufweisen, sind einer zweiter Publikation vorbehalten. Hier wird nur soviel mitgeteilt, dass das BrCl, welches in wässriger Lösung eine strohgelbe Farbe aufweist, mit im Überschuss angewandtem Alkalicyanid streng nach folgender Gleichung reagiert:

$$BrCl + CN' = BrCN + Cl' \tag{18}$$

Das eventuell im Überschuss vorhandene Chlor reagiert natürlich streng nach der Gleichung 9.

Gibt man zum ClCN elementares Brom (Bromwasser), so tritt keine Reaktion mehr ein. Diese Versuche sind unserer Meinung nach gute chemische Beweise dafür, dass die bestrittene Verbindung BrCl, als solche zu betrachten ist.

Bei den Versuchen, wo wir das JCl, JCl_3, JBr mit Cyaniden reagieren liessen, tauchten infolge Hydrolyse Schwierigkeiten auf. Diese Untersuchungen konnten aber vorläufig umsomehr unbeachtet gelassen werden, da diese zum Erreichen unserer nächsten Ziele nicht notwendig erschienen.

Die oxydierende Wirkung des elementaren Chlors (Chlorwassers) auf Jodide bzw. Bromide, ebenso die des Broms auf Jodide bedürfen keiner näheren Betrachtung. Es wird nur darauf hingewiesen, dass das Jodid durch Chlorwasser über JCl_3

zu Jodat, das Bromid zu BrCl oxydiert wird. (Verfasser[18]). empfahl zur Bestimmung geringer Menge Jodide in Bromiden eine Oxydation durch Hypobromitlauge, deren Überschuss mit 5 %-tiger Phenollösung gebunden wird.)

Aus diesen Betrachtungen geht es vor, dass sowohl eine neue jodometrische Methode zur Iodidbestimmung, wie auch eine neue jodometrische Bromidbestimmungsmethode sich ausarbeiten lässt. Das Jodidion wird in neutraler Lösung zu Jodat oxydiert, der Überschuss an Chlor lässt sich durch eine KCN-Lösung als ClCN beseitigen, wenn Sorge getragen wird, dass das Reaktionsgemisch infolge der Oxydation nicht zu sauer wird. Arbeitet man in Mikroverfahren so sind keine besondere Massnahmen nötig. Das Verfahren kann zur Bestimmung von Spuren Jodiden in Chloriden benutzt werden. Die Gegenwart von Bromiden stört die Methode. Sind Bromide vorhanden, so muss die Oxydation mittels frisch bereiteter Hypobromitlösung vorgenommen werden, deren Überschuss mit Phenollösung gebunden wird.

Aber auch die Bromide können jodometrisch erfasst werden — vorausgesetzt das keine Jodide vorhanden sind. Die neutrale bromidhaltige Lösung wird mit soviel Chlorwasser versetzt, dass die Flüssigkeit strohgelb erscheint. Nach Hinzugabe von entsprechender Menge KCN, geht das ganze Brom in BrCN über, während das Chlor teils als Chlorid, teils als Chlorcyan gebunden wird. Das BrCN kann nun mit grosser Genauigkeit jodometrisch bestimmt werden. Die Methode ist geeignet um den Bromgehalt des Kochsalzes unmittelbar zu bestimmen. Eine Isolierung des Broms von Chlor ist überflüssig. Jodide stören. Sind solche in geringer Menge vorhanden, so müssen die mit einer anderen Methode bestimmt in Abzug gebracht werden, oder muss das Brom als BrCl isoliert und dieses als BrCN ermittelt werden. Über die Trennung des Broms von Jod (die Bestimmung von Spuren von Brom in Alkalijodiden und in elementarem Jod) wird in einer zweiten Abhandlung berichtet.

Bestimmungsgrenze der neuen Verfahren 1 γ Jod bzw. 1.5 γ Brom in 2–3 ml Lösung.

Demnach sollen die neuen jodometrischen Methoden in jener Ausführungsform mitgeteilt werden, wie sie sich im Laufe der Ausarbeitung am meisten bewährt haben.

JODOMETRISCHES MIKROVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON JODIDION

CHLORVERFAHREN

Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Jod in einer Menge von 1 bis 150 γ. Die Bestimmungen werden in Jenaer Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel und von 50 ml Inhalt, noch besser in farblosen Parfumfläschchen mit Glasstöpsel und mit parallel geschliffenen Wänden ausgeführt. 1–2 γ Jod werden in farblosen Fläschchen (Insulin-, Tuberculinfläschchen) von 5–10 ml Inhalt bestimmt, welche nachträglich mit einem geschliffenen Glasstöpseln versehen worden sind.

Literatur S. 86.

NÖTIGE REAGENZIEN

Gesättigtes Chlorwasser. Das frisch gesättigte Chlorwasser wird an kühlem Orte in braunen Flaschen aufbewahrt. Ältere Lösung, als 4–5 Tage, soll nicht gebraucht werden.

5%-ige KCN-Lösung. Die Lösung soll täglich frisch bereitet werden.

10%-ige HCl. (Analysenrein!)

1%-ige Stärkelösung. 1 g Kartoffelstärke wird in einem Reagenzrohr mit 20 ml Wasser zusammengeschüttelt und zu 100 ml kochendheissem Wasser, welches 0.1 g Salizylsäure enthält, gegossen. Die Flüssigkeit wird zwecks Aufschliessung der Stärke so lange gekocht (etwa eine halbe Stunde), bis eine schwach opaleszierende Lösung entsteht. Die auf 100 ml ergänzte, nötigenfalls durch einen Wattebausch geseihte Lösung ist jahrelang haltbar.

KJ fest, (Analysenrein).

0.002 bzw. 0.001 n Natriumthiosulfat-Lösung. Die mit ausgekochtem Wasser bereitete und mit 1%-Isobutylalkohol konservierte 0.01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, aus einer Bürette gemessen, wird mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt, so dass ihr Faktor 1.000 sei. Die Lösung muss täglich frisch bereitet werden.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Ist die zur Bestimmung gelangende Jodidmenge 1–10 γ, so soll das Gesamtvolumen der Flüssigkeit nicht mehr als 2–3 ml betragen. Die gegen Methylrot genau neutralisierte Untersuchungslösung, welche frei von störenden Substanzen, wie Eisen, Mangan, Bromide usw. ist, wird mit 2–5 Tropfen Chlorwasser versetzt. Nach 5 Minuten gibt man 2 Tropfen KCN-Lösung hinzu. (Man nimmt im allgemeinen die Hälfte Zahl Tropfen KCN des angewandten Chlorwassers.) Nun wird zweimal, dreimal gut durchgeschüttelt. Der Glasstöpsel wird indessen mehrmals gelockert, damit die den Schliff benetzende Flüssigkeit sich mehrmals erneuert. Nach dem Entfernen des Chlorüberschusses mittels KCN, säuert man das Reaktionsgemisch mit 5 Tropfen Salzsäure an, gibt 1 Tropfen Stärkelösung, dann 3 Tropfen einer frisch bereiteten 20%-igen KJ-Lösung hinzu. Nach 10 Minuten titriert man die auf 0° C abgekühlte Lösung aus einer Mikrobürette mit 0.001 n (nötigenfalls mit 0.0005 n) Thiosulfatlösung. — 1 ml 0.001 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 21.15 γ J_2. Ist die zu bestimmende Jodidmenge 10–150 γ, so kann das Gesamtvolum der Lösung 8–10 ml betragen. Man verwendet in diesen Fällen 6–10 Tropfen Chlorwasser, 3–5 Tropfen KCN-Lösung, 8–10 Tropfen Salzsäure, 1 Tropfen Stärkelösung, 3 Tropfen KJ-Lösung. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0.002 Thiosulfatlösung titriert. — 1 ml 0.002 n $Na_2S_2S_3$-Lösung = 42.30 γ J_2.

Es wird dringend angeraten, sich über die Güte und Reinheit der Reagenzien in Blindversuchen zu überzeugen.

Literatur S. 86.

Die mit dem beschriebenen Verfahren erzielte Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Genauigkeit beträgt ± 1 %.

Die Methode versagt in Gegenwart von Bromiden.

TABELLE I

MIKROJODOMETRISCHE JODID-BESTIMMUNGEN "CHLORVERFAHREN"

Einwage γ J'	Verbraucht ml $Na_2S_2O_3$-Lösung		Gefunden γ J'		Δ %
	0.001 n	0.002 n	einzeln	im M.-Wert	
1.02	0.045	—	0.95	1.01	— 1.00
1.02	0.050	—	1.06		
10.15	0.475	—	10.05	10.10	— 0.50
10.15	0.480	—	10.15		
20.41	0.960	—	20.30	20.46	+ 0.24
20.41	0.975	—	20.62		
30.36	1.430	—	30.25	30.46	+ 0.33
30.36	1.450	—	30.67		
50.80	—	1.209	51.15	50.96	+ 0.30
50.80	—	1.200	50.77		
102.10	—	2.438	103.1	103.1	+ 0.98
102.10	—	2.438	103.1		
151.90	—	3.565	150.8	151.5	— 0.26
151.90	—	3.597	152.2		

JODOMETRISCHES MIKROVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON JODIDION HYPOBROMITVERFAHREN

NÖTIGE REAGENZIEN

NaBrO-Lösung. 20 ml 5 %-ige Natronlauge wird mit 10 ml, frisch bereitetem, gesättigtem Bromwasser versetzt. Nach 4–5 Stunden ist die Lösung infolge Bromatbildung unbrauchbar.

5 %-ige Phenollösung.

HCl, Stärkelösung, KJ, $Na_2S_2O_3$-Lösung, Reaktionskölbchen wie beim Chlorverfahren.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Sind 1–10 γ Jod zu bestimmen, so beträgt das Volum des Reaktionsgemisches 3–5 ml. Zu der neutralen Untersuchungslösung gibt man 3–4 Tropfen Hypobromit-

Literatur S. 86.

lösung. Nach 15 Minuten giesst man in einem Guss 0.5 ml Phenollösung in die Flüssigkeit um den Überschuss an Hypobromit zu entfernen. Man schüttelt den Inhalt des Kölbchens 3–4-mal gut durch, trägt Sorge, dass die den Schliff des Stöpsels benetzende Flüssigkeit sich mehrmals erneuert, säuert mit 5 Tropfen Salzsäure an, gibt 1 Tropfen Stärkelösung, dann 3 Tropfen einer frisch bereiteter 20%-iger KJ-Lösung zu, und titriert endlich das ausgeschiedene Jod nach 5 Minuten mit 0.001 n (nötigenfalls mit 0.0005 n) $Na_2S_2O_3$-Lösung. — 1 ml 0.001 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 21.15 γ Jod.

Ist die zu bestimmende Jodidmenge 10–150 γ, so kann das Volum der Flüssigkeit 8–10 ml betragen. In diesem Falle werden 10–12 Tropfen Hypobromit, 1 ml Phenollösung, 10–12 Tropfen Salzsäure, 1 Tropfen Stärkelösung, 3 Tropfen KJ-Lösung genommen. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit 0.002 n Thiosulfatlösung. — 1 ccm 0.002 n Thiosulfatlösung = 42.3 γ Jod.

Das beschriebene Verfahren, wie dies schon in einer früheren Abhandlung[18] betont wurde, ist besonders zur Bestimmung des Jodgehaltes von Alkalibromiden geeignet.

Die mit dem soeben beschriebenen Verfahren erhaltenen Versuchsergebnisse (Tabelle 2) stimmen mit den theoretischen Werten bis auf ± 1 % überein. Es wird angeraten über die Reinheit der Reagenzien, besonders der Hypobromitlauge in parallel ausgeführten Blindversuchen sich zu überzeugen.

TABELLE II

MIKROJODOMETRISCHE JODID-BESTIMMUNGEN "HYPOBROMITVERFAHREN"

Einwage γ J′	Verbraucht ml $Na_2S_2O_3$-Lösung		Gefunden γ J′		Δ %
	0.001 n	0.002 n	einzeln	im M.-Wert	
1.02	0.045	—	0.95	1.01	— 1.00
1.02	0.050	—	1.06		
10.15	0.472	—	9.983	9.962	— 1.85
10.15	0.470	—	9.941		
20.41	0.960	—	20.30	20.41	± 0.0
20.41	0.970	—	20.52		
30.36	1.430	—	30.25	30.25	— 0.36
30.36	1.430	—	30.25		
50.80	—	1.205	51.02	51.21	+ 0.8
50.80	—	1.215	51.40		
101.00	—	2.398	101.5	101.7	+ 0.70
101.00	—	2.408	101.9		
151.90	—	3.580	151.5	151.8	— 0.07
151.90	—	3.595	152.1		

Literatur S. 86.

JODOMETRISCHES MIKROVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON BROMIDION

Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Brom in einer Menge von 1.5–150 γ. Die Bestimmungen werden in Jenaer Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel und von 50 ml Inhalt, noch besser in Parfumfläschchen mit Glasstöpsel und mit parallel geschliffenen Wänden ausgeführt. 1.5–20 γ Brom bestimmt man am besten in farblosen, zylindrischen Arzneibehältern von 5–10 ml Inhalt, zu denen nachträglich Glasstöpsel eingeschliffen sind (Insulin-, Tuberculinbehälter!).

NÖTIGE REAGENZIEN

Die Reagenzien stimmen mit den bei der Jodidbestimmung (Chlorverfahren!) gebrauchten Reagenzien völlig überein.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Ist die zur Bestimmung gelangende Menge des Bromidions 1.5–20 γ, so beträgt das Gesamtvolum des Reaktionsgemisches etwa 3–5 ml. Die gegen Methylrot neutrale bromidhaltige Lösung versetzt man mit 2–3 Tropfen frisch bereitetem Chlorwasser. Nach tüchtigem Durchschütteln gibt man 1 Tropfen frisch bereitete KCN-Lösung zu, und schüttelt wieder zwei- bis dreimal durch um das Bromchlor bzw. den Chlorüberschuss in Form von BrCN bzw. ClCN und Chlorridion zu binden. (Man nimmt im allgemeinen die Hälfte Zahl Tropfen KCN des angewandten Chlorwassers). Beim Zusammenschütteln wird der Glasstöpsel mehrmals gelockert, damit die den Schliff benetzende Flüssigkeit sich mehrmals erneuert. Man versetzt nun die Lösung ohne zu warten mit 4–5 Tropfen Salzsäure, mit 2 Tropfen einer frisch bereiteten 20%-igen KJ-Lösung und mit 1 Tropfen Stärkelösung. Nach 10 Minuten titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0.001 n (nötigenfalls mit 0.0005 n) Thiosulfatlösung. Man titriert behutsam, da die Reaktion zwischen KJ und BrCN eine typische Zeitreaktion ist. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Reaktion zwischen Brom und NH_3 viel schneller, als die zwischen BrCl und KCN abläuft*. Ist also unsere KCN-Lösung infolge Hydrolyse ammoniakhaltig, so kann dieser Umstand zu Unterwerten führen. — 1 ml 0.001 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 39.96 γ Brom. Ist die zu bestimmende Bromidmenge 20–250 γ, so beträgt das Volum der Reaktionsflüssigkeit 8–10 ml. Man versetzt die gegen Methylrot neutrale Lösung mit 8–15 Tropfen Chlorwasser, schüttelt gut durch, gibt 4–8 Tropfen KCN-Lösung (Hälfte des Chlorwassers!) und schüttelt wieder mehrmals um. Man achtet besonders darauf, dass die den Schliff des Glasstöpsels benetzende Flüssigkeit sich erneuert. Man säuert nun ohne zu warten das Reakrionsgemisch mit 10–15 Tropfen Salzsäure an, gibt 3–4 Tropfen KJ-Lösung, dann 2 Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod nach 10 Minuten mit 0.002 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. — 1 ml 0.002 n $Na_2S_2S_3$-Lösung = 79.92 γ Brom.

---

* Aus den Untersuchungen von CHARLES C. PRICE und Mitarbeitern[19] geht hervor, dass die Reaktion zwischen freiem Chlor und NH_3 etwa hundertmal schneller, als die zwischen Chlor und Cyanid abläuft.

Literatur S. 86.

Das Verfahren ist in Gegenwart von Jodiden unbrauchbar, dagegen besonders wertvoll zur einfachen und direkten Bestimmung des Bromgehaltes von Kochsalz usw. Die mit dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Versuchsergebnisse (Tabelle III) beweisen die Brauchbarkeit dieser Methode. Die Genauigkeit beträgt in dem Bereiche von 1.5–3.5 γ — 9 %, in dem von 16–240 ± 1 %.

TABELLE III

MIKROJODOMETRISCHE BROMID-BESTIMMUNGEN

Einwage γ Br′	Verbraucht ml $Na_2S_2O_3$-Lösung		Gefunden γ Br′		Δ %
	0.001 n	0.002 n	einzeln	im M.-Wert	
1.60	0.032	—	1.28	1.46	— 8.75
1.60	0.041	—	1.64		
3.21	0.080	—	3.20	3.04	— 5.30
3.21	0.072	—	2.88		
15.98	0.395	—	15.78	15.88	— 0.63
15.98	0.400	—	15.98		
32.12	0.809	—	32.33	32.12	± 0.00
32.12	0.799	—	31.92		
47.78	1.204	—	48.11	48.03	+ 0.52
47.78	1.200	—	47.95		
79.90	—	0.994	79.44	79.72	— 0.22
79.90	—	1.001	79.99		
160.60	—	1.997	159.60	160.00	— 0.38
160.60	—	2.007	160.40		
239.00	—	3.010	240.50	239.40	+ 0.16
239.00	—	2.980	238.20		

DIE BESTIMMUNG VON GERINGEN MENGEN JODIDE UND BROMIDE NEBENEINANDER

Haben wir die Aufgabe Jodide und Bromide nebeneinander zu bestimmen, so kann dies nach den oben angeführten Prinzipien leicht ausgeführt werden, vorausgesetzt, dass die Menge der Jodide den Wert 10–150 und die Menge der Bromide den von 16–240 γ nicht übersteigt. Zuerst bestimmen wir die Gesamtmenge der

Literatur S. 86.

TABELLE IV

MIKROJODOMETRISCHE JODID-BROMID-BESTIMMUNGEN

Einwage γ		$Na_2S_2O_3$-Verbrauch ml				Berechneter $Na_2S_2O_3$-Verbrauch ml		Δ %
		0.001n		0.002n				
Br'	J'	einzeln	M.-Wert	einzeln	M.-Wert	0.001n	0.002n	
15.98	30.36	1.832						
15.98	30.36	1.800	1.816	—	—	1.835	—	−1.04
32.12	20.41	1.750						
32.12	20.41	1.750	1.750	—	—	1.769	—	−1.07
47.78	10.15	1.636						
47.78	10.15	1.670	1.653	—	—	1.676	—	−1.37
79.90	151.90	—		4.594				
79.90	151.90	—	—	4.560	4.577	—	4.591	−0.31
159.00	101.00			4.360				
159.00	101.00	—	—	4.305	4.333	—	4.378	−1.10
239.00	50.80			4.135				
239.00	50.80	—	—	4.150	4.143	—	4.192	−1.17

TABELLE V

JODID- UND BROMIDWERTE AUS DEN TABELLEN II UND IV BERECHNET

Einwage γ		Gefunden γ Br'	Δ %	Gefunden γ J'	Δ %
Br'	J'				
15.98	30.36	15.42	−3.5	30.25	−0.36
32.12	20.41	31.37	−2.34	20.41	±0.00
47.78	10.15	47.23	−1.15	9.96	−1.85
79.90	151.90	79.04	−1.08	151.80	−0.07
159.00	101.00	154.20	−2.84	101.70	+0.70
239.00	50.80	233.60	−2.26	51.70	+1.80

Jodide und Bromide nach dem "Chlorverfahren", dann die Menge der Jodide nach dem "Hypobromitverfahren". Das Jod kann vorteilhaft in dem Fall auch nach dem ursprünglichen WINKLER'schen Verfahren bestimmt werden. Aus der Differenz der zwei Messungen lässt sich die Menge der Bromide berechnen. Die Resultate der diesbezüglichen Modellversuche sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Literatur S. 86.

Die Werte sind recht brauchbar. Die grösste Abweichung beträgt -1.37 %. Die Tabelle V fasst die aus den Tabellen II und IV rechnerisch erhaltenen Werte zusammen, wo die Differenzen grösser erscheinen, da die Fehler sich addieren können.

Über jene Methoden, welche die Trennung, richtiger Isolierung des Bromidions durch Destillation in Form von BrCl ermöglichen, dann über Verfahren zur Bestimmung des Bromgehaltes von Mineral- und Trinkwässern, sodann von organischen Verbindungen, von Organen usw. gedenken wir in einer zusammenfassenden Abhandlung zu berichten. Wir hoffen in diesen Verfahren auch das Problem den Bromgehalt der Alkalijodide zu bestimmen, gelöst zu haben.

ZUSAMMENFASSUNG

Die beschriebenen Verfahren wurden auf die Tatsache gegründet, dass das Jodidion durch freies Chlor zu Jodat oxydiert und der Überschuss an Chlor durch KCN, als ClCN, dass das Jodid nicht oxydiert, gebunden werden kann. Das Jodat wird jodometrisch bestimmt. Die Oxydation des Jodidions kann aber auch durch Hypobromit durchgeführt werden, dessen Überschuss mit Phenollösung gebunden wird.

Das Bromidion lässt sich durch einen Überschuss von Chlor (Chlorwasser) zu BrCl oxydieren. Das BrCl kann nun mittels KCN quantitativ zu BrCN und Chloridion, der Überschuss an Chlor zu ClCN und Chloridion umgesetzt werden. Das BrCN wird jodometrisch bestimmt.

SUMMARY

The methods described above are based on the fact, that iodide can be determined as iodate on iodometric way after oxidation with freshly prepared chlorine water and after removal of excess of free chlorine by means of potassium cyanide. However oxidation may be carried out by adding of hypobromite the excess of which can be removed by adding of phenol water.

Bromide can be transformed to BrCl by means of an excess of chlorine water. BrCl reacts with potassium cyanide under formation of cyanogen bromide and chloride. The excess of free chlorine would be removed as cyanogen chlorine and chloride. The cyanogen bromide formed can be measured on the usual iodometric way.

RÉSUMÉ

Les méthodes proposées se basent sur le principe que l'anion iodhydrique est oxydé par le chlore en iodate. L'excédent de chlore peut être fixé par KCN, avec formation de ClCN, lequel n'oxyde pas l'iodure, ce qui permet le dosage de l'iodate par l'iode. De même l'oxydation de l'iodure peut être réalisée par l'hypobromite tandis que l'excédent de réactif sera éliminé par le phénol. L'anion bromhydrique est oxydé par le chlore en excès (l'eau de chlore) en BrCl. On peut alors transformer quantitativement BrCl en BrCN et en chlorure, à l'aide de KCN, l'excédent de chlore en ClCN et chlorure, de sorte que le dosage de BrCN n'offre plus de difficulté.

LITERATUR

[1] *Die Chemische Analyse*, B. XXIX.
Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, F. Enke, Stuttgart (1931) 69.
[2] *Z. anorg. Ch.*, 144 (1925) 75.
[3] *Ind. Eng. Ch. Anal.*, Ed. 8 (1936) 199.
[4] *J. Am. Ch. Soc.*, 25 (1903) 756.

[5] *Z. anal. Ch.*, 87 (1932) 116.
[6] *Pharm. Zentralh.*, 65 (1924) 37.
[7] *Z. ang. Ch.*, 28 (1915) 477.
[8] *Mikrochemie*, 17, N.F. 11 (1935) 222.
[9] *Z. anal. Ch.*, 39 (1900) 81.
[10] *Z. anal. Ch.*, 84 (1931) 24, 90 (1932) 189.
[11] *Ch. Weekbl.*, 28 (1931) 82.
[12] *Ind. Eng. Ch. Anal.*, Ed. 9 (1936) 75.
[13] *Z. anal. Ch.*, 69 (1926) 342, 369.
[14] *Chimitscheski Shurnal Sser. B.*
Shurnal prikladnoi Chimii, 6 (1933) 991.
[15] *Z. anorg. Ch.*, 144 (1925) 75.
[16] *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3) 22, Sect. 3 (1928) 323.
[17] *Ind. Eng. Ch. Anal., Ed.* 19 (1947) 662, 665.
[18] *Z. anal. Ch.*, 66 (1925) 161.
[19] *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 1643.

Eingegangen den 24. November 1947

ON THE DETECTION OF ALUMINIUM BY MEANS OF ALUMINON

by

C. J. VAN NIEUWENBURG AND G. UITENBROEK

Laboratory for Analytical Chemistry, The Technical University, Delft (Netherlands)

In our opinion the identification of aluminium by means of the existing reagents is not satisfactory in all respects. Some of them are not sufficiently selective, others fail in sensitivity.

Alizarin-S, perhaps the most generally used reagent, is not selective at all. A great many related elements, e.g., Ti, Ga, Sc, Zr, Ce, Th, Fe and the lanthanides, give analogous reactions. Its greatest merit is that chromium and beryllium do not interfere and that the reaction is fairly sensitive and easily carried out. The microscopic reaction by means of caesium sulphate is no more specific. Fe, Cr and Ga give rise to the formation of similar alums, which can be distinguished from the aluminium alum when they are in a pure state, but hardly in mixtures. Only when the aluminium has been isolated from the other members of the ammonium hydroxide group, is the reaction reliable and fairly sensitive.

Morin can be used in such a way as to make it exceedingly sensitive, especially in ultraviolet light. It does not react with Be, Cr, Ce and the lanthanides, but Zr, Th, Sc and Ga give analogous reactions and Ti and Fe interfere.

Especially in the U.S.A., the reaction with "aluminon", the ammonium salt of aurin tricarboxylic acid, seems to be very widely used[1—8]. In dilute solutions the reagent itself is coloured slightly pink. When it is added to an acetic acid buffer solution containing small amounts of aluminium, the colour is intensified, and when the aluminium concentration exceeds about 1 : 20.000 a red precipitate is produced. The reaction has unmistakable advantages. Under favourable circumstances its sensitivity exceeds $1 : 10^6$ and it is quite easily carried out and reliable.

On the other hand, it is not selective at all. Cr and Zr give similar colours, whose formation can be prevented by the addition of ammonium carbonate, whereas ferric iron, Be, Ti and Ga give reddish colours, which up to now it was impossible to eliminate in a satisfactory way.

The object of the present investigation has been to find a method in which the interference of related elements could be removed. It started from two discoveries we made:

1. a solution of aluminon is discoloured by sulphurous acid in an acetic acid

buffer solution, whereas the aluminium aurin compound is stable towards this reagent, and

2. the colours given by some elements are not stable when the solution is adjusted to a lower p_H. When in that case free insoluble aurin tricarboxylic acid is precipitated, it can be dissolved to give a nearly colourless solution by the addition of some alcohol, either ethanol or methanol.

The interference of chromium, indium, gallium and titanium can be prevented by means of sulphurous acid.

In an ammonium acetate solution, the aluminon reagent is discoloured by some drops of a sulphurous acid solution to give faintly yellow product*. The same is true for the dyes of chromium, indium, gallium and titanium, but not for those of aluminium, ferric iron, beryllium, scandium and zirconium. We may also first discolour the aluminon solution with sulphurous acid; when a trace of aluminium is added to this faintly yellow solution, the red colour of the aluminium dye appears in a very short time.

It is well known that the colour produced by aluminon with most of the above-mentioned elements depends largely on the p_H of the medium, i.e., that the colour given by these elements practically disappears when the p_H is reduced to 3–3.5. However, at this same p_H the colour of the aluminium dye is strikingly less weakened than those of the dyes of the other elements. It is very inconvenient, that at this p_H aurin tricarboxylic acid is precipitated as a reddish product, which however, we found to dissolve readily on the addition of some alcohol. It is curious to note that when the alcohol is added beforehand, the formation of the aluminium dye is prevented.

Large amounts of ferric iron interfere seriously. That is why only very small amounts of this elements can be allowed to be present. It is therefore absolutely necessary to remove ferric iron beforehand in such a way as to leave only traces of this ion in the solution. The easiest way to do this is to treat the solution with a slight excess of KOH and to filter off the precipitate.

It is well known that in this way considerable amounts of ferric iron remain in colloidal solution — the use of a filter paper is to be preferred to a centrifuge — but this does not materially hinder the detection of aluminium, when the colour produced by ferric iron with aluminon is removed, or at least considerably weakened by the addition of some hydrochloric acid and ethanol.

We found that the elimination of the interference of large amounts of ferric iron by means of tartrate is not satisfactory, because it is rather difficult to see the colour of the aluminium dye in the presence of the bright yellow ferric tartrate complexes.

The use of phosphates to remove the ferric iron cannot be recommended, as a large amount of phosphate seriously decreases the sensitivity of the reaction.

---

* The bleaching effect of SO_2 on aluminon has been noted by SANDELL[7], but he did not see the use to which it could be put.

It is evident that the removal of ferric iron by means of KOH has the disadvantage that traces of aluminium will be absorbed by the filter paper. When traces of aluminium are to be detected in the presence of large amounts of ferric iron we therefore prefer to remove the iron by extraction of the thiocyanate complex with benzyl alcohol and CCl_4**.

In many cases the use of HCl and ethanol makes the use of SO_2 superfluous. Nevertheless we prefer to use both at the same time in order to make the reaction more reliable and decisive.

From these considerations the following procedure for the specific detection of small amounts of aluminium is suggested:

a. *Preparation of the sample*

If iron is present in relatively large amounts (reaction with KCNS) it is removed by repeatedly shaking 3 ml of the solution with 2 ml of a mixture of benzyl alcohol and carbon tetrachloride (3 : 1) after the addition of 1 ml 30% KCNS solution, until the red colour has been removed. The extraction is easily done in a small separatory funnel of about 10 ml capacity. An excess of KCNS does not interfere with the detection of aluminium.

b. *Reagent*

Dissolve 100 mg aluminon in 10 ml water in a 100 ml graduated flask. Add a solution of 7.5 g ammonium acetate in 10 ml water, which has been previously neutralised to litmus by means of ammonium hydroxide. Shake until a homogeneous solution is obtained. Slowly add 5 ml of a cold saturated solution of sulphurous acid with continuous shaking, then some drops of dilute NH_4OH till neutral to litmus. Fill up to 100 ml and shake again. This reagent ought to show a faintly yellowbrown colour. It can be kept for some weeks when stored in a closed flask of resistent glass. The addition every now and then of some fresh SO_2 may be useful.

c. *Procedure*

The reaction is carried out in a small test tube. Add 3 drops of the reagent to about one ml of the nearly neutral solution to be analysed. Heat the tube to about 70° C and cool. Add 2 ml ethanol and shake vigorously. Then add 1 ml 2 N hydrochloric acid and shake again. When the solution is now completely discoloured, aluminium is absent. When a pink colour remains, aluminium is present.

d. *Sensitivity and interferences*

By the use of sulphurous acid, ethanol and hydrochloric acid, the sensitivity

---

** We intend to describe the extraction of ferric iron by means of thiocyanate and a mixture of benzyl alcohol and carbon tetrachloride in a separate paper.

References p. 91.

of the reaction has been slightly reduced. Yet, when carried out in the abovementioned way, we found it to have a sensitivity of about 1 : 500000.

The sensitivity is reduced by large amounts of phosphates, oxalates and fluorides.

Large amounts of chromium and uranium interfere by their own colour, Chromium can be oxidized by means of bromine and KOH and precipitated as barium chromate. Cobalt also interferes by its pink colour.

SUMMARY

The well-known reaction of aluminium with aluminon has been modified in such a way as to make it specific for this element. This has been accomplished by adding sulphurous acid beforehand and ethanol and hydrochloric acid afterwards. The first reagent prevents the interference of chromium, indium, gallium, and titranium; the second those of beryllium, scandium, zirconium and small amounts of ferric iron.

RÉSUMÉ

Nous avons modifié la réaction bien connue de l'aluminium avec l'aluminon de telle façon qu'elle est devenue spécifique pour cet élément. Ce résultat a été obtenu en ajoutant d'abord de l'acide sulfureux et, après le développement de la couleur, de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique. Le premier réactif masque les éléments chrome, indium, gallium et titane, tandis que le second permet l'emploi du réactif à côté du glucinium, scandium, zirconium et des petites quantités de fer trivalent.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben die alt-bekannte Reaktion des Aluminiums mit Hilfe des Aluminons in solcher Weise abgeändert, dass sie für dieses Element spezifisch wird. Dieses wird erreicht durch Zufügung, erstens von Schwefeligesäure, dann, nach der Ausbildung des Beizfarbstoffes, von Äthanol und Salzsäure. Das erste Reagens maskiert die Elemente Chrom, Indium, Gallium und Titan, das zweite erlaubt die Benützung der Reaktion bei Anwesenheit von Beryllium, Scandium, Zirkon und geringen Mengen dreiwertiges Eisens.

REFERENCES

[1] L. P. Hammett and C. T. Sottery, *J. Am. Ch. Soc.*, 47 (1925) 142.

[2] G. E. F. Lundell and H. B. Knowles, *Ind. Eng. Ch.*, 18 (1926) 60.

[3] J. H. Yoe and W. L. Hill, *J. Am. Ch. Soc.*, 49 (1927) 2395.

[4] O. B. Winter and O. D. Bird, *ibid.*, 51 (1929) 2964.

[5] P. S. Roller, *ibid.*, 55 (1933) 2437.

[6] I. Mellan, *Org. Reagents in inorg. Anal.*, p. 36 and 231.

[7] E. B. Sandell, *Colorim. Determ. of Traces of Metals*, p. 116–120.

[8] G. Charlot, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 221.

Received December 3rd, 1947

COMMENT BRÛLE UN PAPIER-FILTRE

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Pour la mise au point de la gravimétrie automatique dont j'ai récemment donné le principe[1], j'ai été conduit à étudier systématiquement la perte de poids de papiers dits "sans cendres", sur lesquels on filtre habituellement les précipités destinés à être pesés.

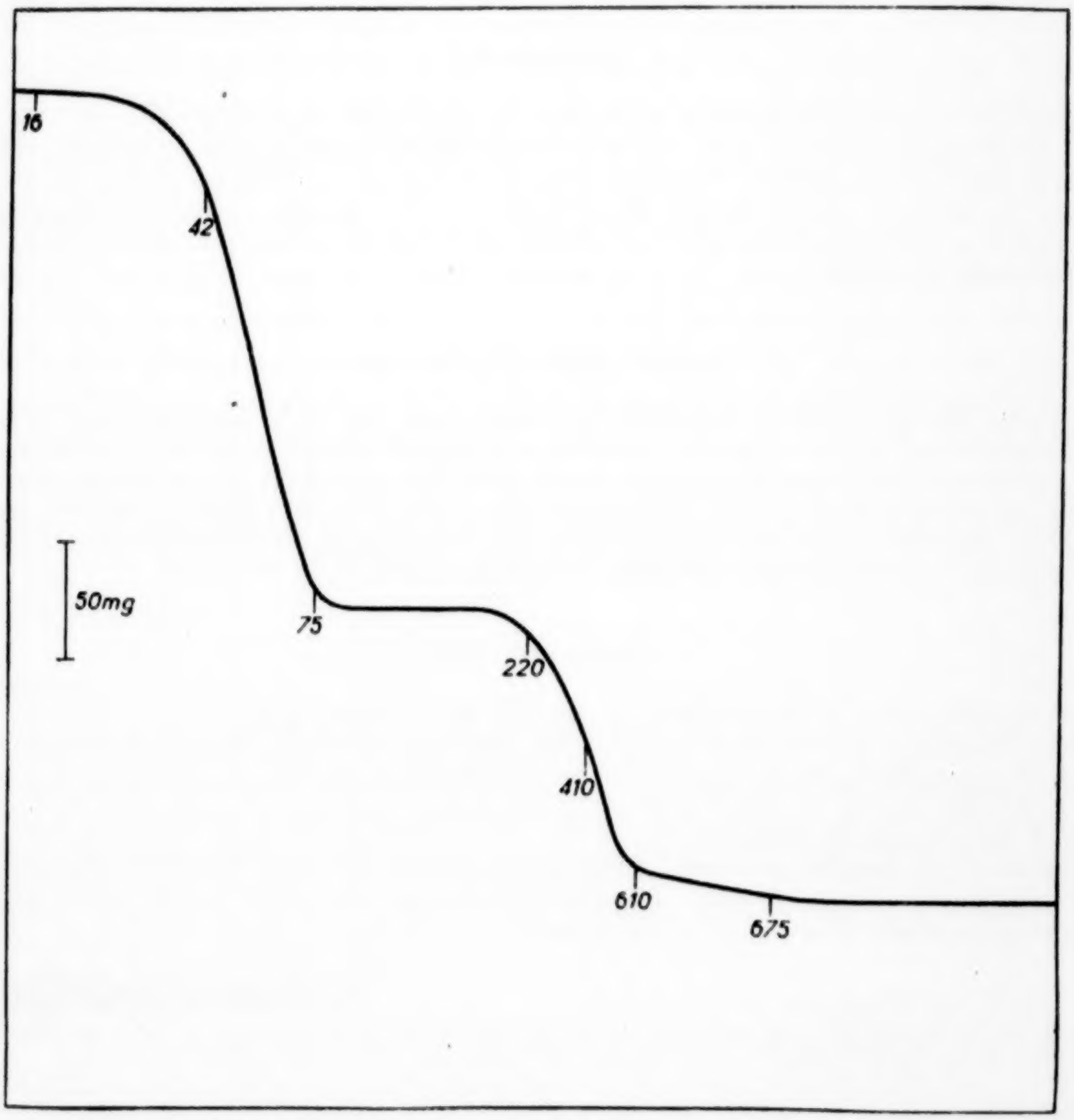


Fig. 1. Variations de poids d'un papier filtre au cours de sa combustion

---

[1] Cl. Duval, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1824.

L'expérience a porté sur des papiers de différente vitesse, c'est-à-dire, à grain plus ou moins serré, secs ou imbibés d'eau, garnis ou non d'une substance (kaolin) ne devant pas changer de poids dans les limites de température assignées.

L'étude de la perte de poids a été faite à température croissante, à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD[2] et enregistrement photographique. La figure représente l'évolution d'un filtre (bande rouge, DURIEUX, No. III) imbibé d'eau. Celle-ci s'échappe jusqu'à 75°. Un palier sensiblement horizontal s'étendant jusqu'à 180°, traduit le poids du papier sec qui, à cette température, a légèrement jauni sur les bords. La décomposition s'amorce alors et se fait en deux temps. Si l'on donne au papier la formule simplifiée $C(H_2O)$, l'eau de constitution qui lui correspond, se dégage rapidement jusqu'à 410°. A cette température, le papier a conservé sa forme mais ne comporte plus guère que du carbone. De 410° à 675°, celui-ci brûle quantitativement, d'une manière rapide jusqu'à 610°, plus lentement ensuite. A 675°, le résidu est parfaitement blanc et pèse 0.3 mg.

RÉSUMÉ

L'auteur a étudié systématiquement la perte de poids de papiers-filtres dits "sans cendres". Les résultats sont reproductibles, ne dépendent pas de la grosseur des pores et s'étendent même, mot pour mot, au coton hydrophile.

SUMMARY

The author has made a systematic study of the loss of weight of so-called "ashless" filter-papers. The results are reproducible, independant of the pore-size and the same as those of absorbent cotton wool.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser hat den Gewichtsverlust der sogenannten "aschenlosen" Filterpapiere systematisch untersucht. Die Resultate sind reproduzierbar; sie hangen nicht von der Grösse der Poren ab und gelten sogar buchstäblich für wasseransaugenden Watte.

Reçu le 31 octobre 1947

---

[2] CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 341.

DETERMINATION OF SMALL DEGREES OF HARDNESS IN WATER USING A SOAP SOLUTION ACCORDING TO CLARK

preliminary report by

C. JANSSEN AND D. SPRUIT

Chemical Laboratory N.V. Kema, Arnhem (Netherlands)

The determination of very small degrees of hardness in water according to **Clark** has been investigated at calcium and magnesium chloride solutions. Besides the pure solutions especially the influence of NaCl to the foaming power was searched up to about molar, and controlled nephelometrically and by electrophoresis measurements. To measure the slightest turbidity a special nephelometer was developed.

At greater degrees of hardness it turned out to be favourable to add some NaCl to reduce the faults, at smaller degrees this has not to be done. As the earth alkaline soap may not precipitate underneath 3 p.p.m. and showed to have a variable constitution (5 $CaCl_2$.2 NaCl; 5 $CaCl_2$.3 NaCl; etc.) at degrees of hardness something greater, influencing the formation of a stable foam lather, it is advised to add so much concentrated $CaCl_2$ solution to the water sample as to reach a degree of hardness of at least 5 p.p.m. (0,°3 DH). If the hardness is only due to calcium salts this limit may be 2 p.p.m. It is indeed desirable to know about the ratio Ca/Mg of the water plotting the gauge curve. Moreover it became obvious to hold on a p_H 9 of the water sample.

As the constitution of the soap showed to influence the results it looks like being necessary to prescribe a solution of potassium oleate as pure as possible which has to be guarded against oxidation.

More detailed evidence will be given in this journal.

Received January 30th, 1948

BOOK REVIEWS

Veiligheid en Chemie (Safety and Chemistry), by H. A. J. PIETERS, Supervisor of the Central Laboratory of the Netherlands State Mines in the Province of Limburg, in collaboration with JAC. W. CREYGHTON, Chief Medical Officer to the Mines. Published by the Security Service of the Netherlands State Mines, Heerlen, 1947, 306 pages, 41 illustrations, 35 tables.

In this Dutch book the author draws our attention to the manifold risks to which those working daily in a chemical laboratory are exposed — risks which, knowingly or unknowingly, are only too easily overlooked.

His object, however, is not merely to indicate these risks but also to show what aids and appliances may be employed in the interests of safety and furthermore what means are available for detecting the presence of danger.

The author has brilliantly succeeded in achieving this object. After drawing attention, in Chap. I, to the risks involved in working with glass, gas and electricity, the risk of fire and explosion, he proceeds in Chap. II, after setting forth some important data on physiology and toxicology, to deal successively with the principal obnoxious chemicals and poisonous gases.

In Chapters III and IV he describes the safety appliances that should be kept in readiness in every laboratory and indicates numerous precautionary measures applicable under the most diverse circumstances, always on the basis of actual practice. Finally , in the latter part of his book he shows us simple methods of detecting the presence of harmful materials of most common occurrence.

The author cites in passing, copious examples of accidents due to carelessness. The book is illustrated with numerous figures and contains many useful tables of reference.

It is an excellent work which should have a place in every laboratory. Every worker, from Superintendent down to the humblest assistant, can learn much from its pages in the interest of his own safety and that of his fellows.

J. EECKHOUT

Le p_H et sa mesure, les potentiels d'oxydo-réduction, le r_H, by M. HUYBRECHTS, 4ème Édition, MASSON & Cie, Paris 1947, 474 pp.

L'analyse potentiométrique a pris, ces dernières années, une extension considérable. Non seulement le chimiste l'emploie constamment pour résoudre d'une façon simple et élégante certaines problèmes analytiques, mais encore de nombreux chercheurs qui travaillent dans des domaines autres que la chimie doivent exécuter des mesures potentiométriques. En biologie, il s'agit, en tout premier lieu, de mesurer le p_H de solutions aqueuses; dans d'autres cas, on établit, par cette méthode, les potentiels d'oxydo-réduction et le r_H de systèmes aqueux.

De nombreux ouvrages qui s'occupent de la potentiométrie exigent du lecteur des connaissances assez approfondies de certains chapitres de chimie physique, ainsi que quelques notions de calcul infinitésimal. Ces exigences sont incontestablement trop élevées pour de nombreux intéressés.

Dans son livre ,,Le p_H et sa mesure, les potentiels d'oxydo-réduction, le r_H", l'auteur s'adresse spécialement à tous ceux qui désirent s'orienter sur les notions du p_H et du r_H et leurs méthodes de détermination, mais qui ne disposent que de connaissances sommaires de chimie générale et de physico-chimie.

La première partie de l'ouvrage est consacrée au p_H. Partant de la règle d'AVOGADRO et de la loi d'action de masse, l'auteur conduit le lecteur par un développement systématique jusqu'à la notion du potentiel normal des métaux et des métalloïdes. Les facteurs qui influencent les potentiels des électrodes sont discutés. Puis il traite des méthodes potentiométriques pour la détermination du p_H. D'autre part, il étudie les indicateurs et leur emploi pour la mesure du p_H. Le dernier chapitre de la première partie donne une orientation sommaire sur l'activité des ions.

On trouve dans la deuxième partie de l'ouvrage un exposé sur les potentiels d'oxydo-réduction et la notion du r_H. L'auteur se rallie à l'opinion de W. M. CLARK d'après laquelle il serait préférable d'opérer avec le potentiel d'oxydo-réduction plutôt qu'avec le r_H; mais, comme les biologistes continuent à utiliser ce symbole, il est nécessaire d'en connaître la signification et l'emploi.

Un appendice rappelle au lecteur les notions d'algèbre élémentaire indispensables à la compréhension de l'exposé.

R. FLATT

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

VIII. DOSAGE DU SODIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les composés suivants du sodium:

Chlorure
Perchlorate
Sulfate
Antimoniate
Magnésium-uranylacétate
Zinc-uranylacétate
Nitrite triple de bismuth, césium et sodium

qui ont été proposés pour le dosage gravimétrique du sodium font l'objet de cette étude. Leur pyrolyse, suivie photographiquement à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, fournit les résultats qu'on va lire.

A. CHLORURE

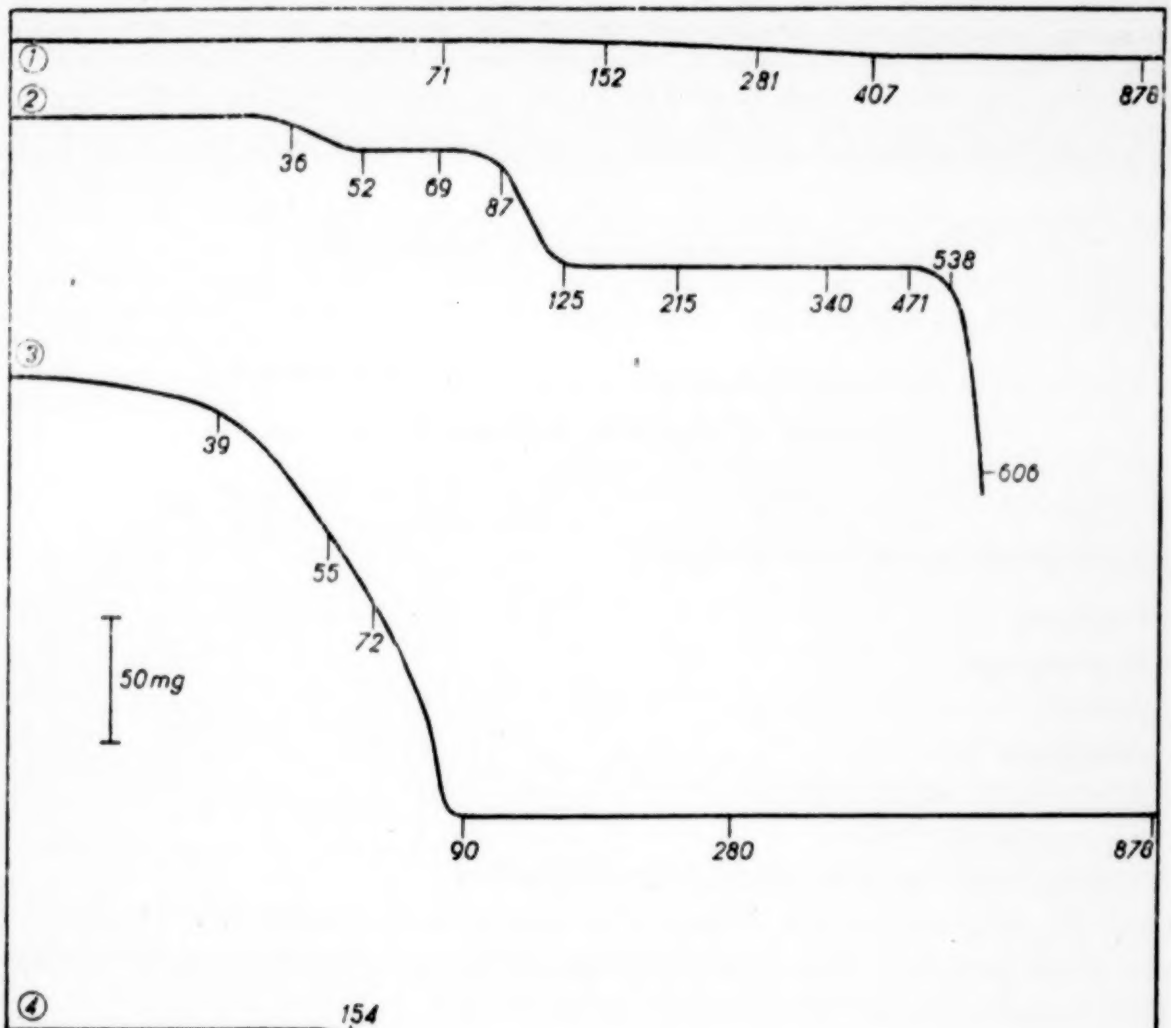
Le produit de l'attaque du carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique perd régulièrement l'excès de cet acide et d'eau jusqu'à 407°. On observe alors un poids rigoureusement constant jusqu'à 878°.

B. PERCHLORATE

Une solution de chlorure de sodium est traitée par un excès d'acide perchlorique à 72%; puis, on élimine, par chauffage, l'excès de ce dernier. Le sel qui nous a servi de point de départ a la formule $ClO_4Na. H_2O$. Sa courbe de pyrolyse (Fig. 2) montre que la déshydratation est complètement achevée à 130°, avec palier à poids constant entre 50° et 81°. (Remarquons que 50° correspond sensiblement à la température d'eutexie du monohydrate et du sel anhydre). Ce dernier est alors stable jusqu'à 471°. On conseille généralement de faire la pesée après séchage à 350°, ce qui est correct, mais le domaine d'existence du perchlorate est assez vaste pour que l'on puisse choisir toute autre température. A partir de 471°, la

---

* Pour VII, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 57.



Courbes de pyrolyse des sels de sodium:
Fig. 1. Chlorure; Fig. 2. Perchlorate; Fig. 3. Sulfate; Fig. 4. Antimoniate; Fig. 5. Sel de Streng

dissociation commence et devient tumultueuse à 538°. Le chlorure anhydre s'obtient au-dessus de 620° environ.

C. SULFATE

Ce corps est préparé en attaquant le carbonate de sodium par l'acide sulfurique. On enregistre la perte de poids des cristaux qui commence dès la température ordinaire. Le point d'eutexie de 32°45 n'est marqué par aucun accident de la courbe (Fig. 3). A 72°, celle-ci présente un point d'inflexion; il correspond à SO_4Na_2. 4.75 H_2O. La déshydratation s'achève à 90° et le palier correspondant du sel anhydre se maintient horizontalement jusqu'au-dessus de 878°.

D. ANTIMONIATE

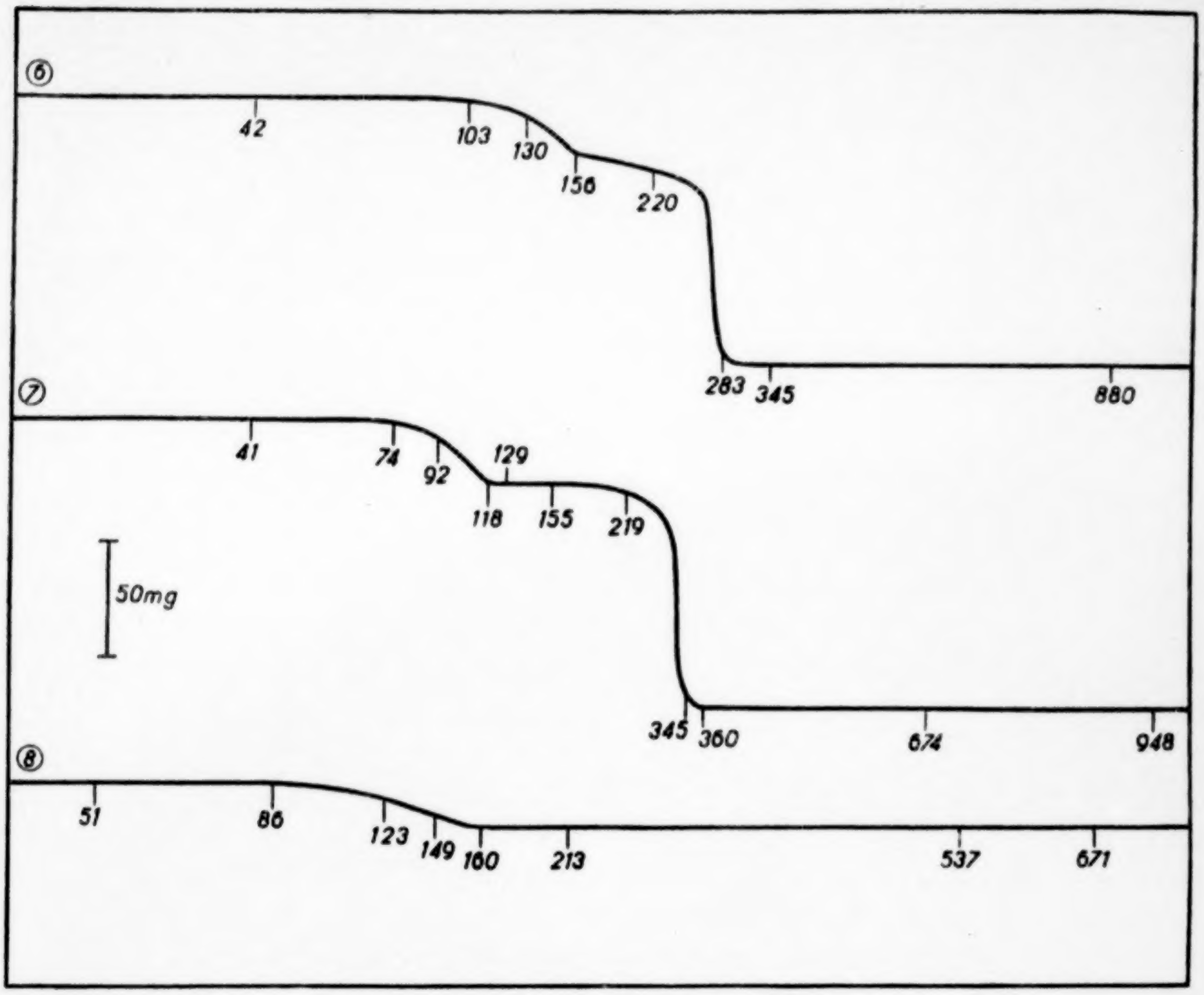
Ce sel, écrit d'après la notation de PAULING[1] $[Sb(OH)_6]Na$ retient des quantités d'eau variables suivant les conditions de sa préparation. Celui qui nous concerne est précipité à chaud à l'aide d'une solution chaude de "pyroantimoniate" de potassium et de chlorure de sodium et correspond à $Na_2O.Sb_2O_5.6.07H_2O$. Il commence à se déshydrater à 128°. La courbe (Fig. 4) montre que les deux-tiers de l'eau sont évacués vers 225°, où l'on observe une brisure nette. Le dernier tiers s'en va plus lentement et la déshydratation est complètement achevée à 600°. Le résidu SbO_3Na conserve un poids constant depuis cette température jusqu'à 950°. Sur la structure des antimoniates établie à l'aide des spectres d'absorption infrarouges et des spectres RAMAN, on se reportera à notre travail, en cours de publication dans un autre recueil.

E. MAGNÉSIUM-URANYLACÉTATE

Précipitation par le réactif de BLANCHETIÈRE. Le poids moléculaire de l'ordre de 1500 a toujours rendu difficile la connaissance exacte de la teneur en eau, d'autant plus, comme nos enregistrements le montrent, qu'il est impossible de préparer le sel anhydre sans perte d'acide acétique. Ce sel, comme CHARONNAT[2] l'a montré par application de la méthode de l'un de nous, correspond à la formule complexe $[Mg\{UO_2(CH_3\text{-}CO_2)_3\}_3]Na$. Les cristaux précipités n'ont pas une composition constante. Ils contiennent entre 6 et 9 molécules d'eau. L'enregistrement choisi pour la Fig. 5 correspond à un précipité fait à 20°. Il renferme très sensiblement 6.5 H_2O. Jusqu'à 91°, le poids reste bien constant. A 110°, nombre qui est généralement fourni pour température de séchage, la perte d'eau est encore faible mais mesurable sur le papier photographique. Nous ne pouvons pas prendre en considération l'observation de WYROUBOFF[3], d'après laquelle le

---

[1] L. PAULING, *J. Am. Ch. Soc.*, 55 (1933) 1895 et 3052.
[2] A. CHARONNAT, *Bull. Soc. chim.*, 5 (1938) 205.
[3] G. WYROUBOFF, *Bull. Soc. franc. Min.*, 24 (1901) 93.



Courbes de pyrolyse des sels de sodium:
Fig. 6. Magnésium-uranylacétate (Méthode KAHANE); Fig. 7. Zinc-uranylacétate; Fig. 8. Nitrite triple de bismuth, césium et sodium

sel ne serait pas encore déshydraté à 200°; à cette température, une bonne partie de l'acide acétique a déjà disparu depuis la brisure figurée sur la courbe à 170°. La destruction de 9 molécules d'acide acétique en même temps que le gain de 21/2 atomes d'oxygène, s'effectue jusqu'à 360° avec caractère nettement explosif à partir de 275°. Le résidu a rigoureusement la composition indiquée par KAHANE, soit 1/2 $U_2O_7Na_2.U_2O_7Mg$. On peut le peser sous cette forme jusqu'à 745°. Là, nous constatons un fait que nous croyons nouveau; il regagne du poids (et le gain ne peut être dû qu'à l'oxygène) jusqu'à 882°; après quoi, la courbe descend très lentement. Ce gain peut produire des ortho-uranates, ce qui nous semble peu probable à cette température, ou bien, les pyro-uranates se dissocient, l'uranium passant à la forme U_3O_8 (avec perte de poids) et l'oxyde de sodium, à la forme peroxyde (avec gain). Nous enregistrons alors la différence de deux effets inverses. En conclusion, le sel de STRENG est un mélange variable d'hydrates. Les facteurs d'analyse que l'on peut fournir n'ont pas beaucoup de signification. Si la précipitation est effectuée rigoureusement à 20°, la composition s'accorde assez bien avec $6.5H_2O$ et l'on peut peser le mélange global d'hydrates après séchage jusqu'à 91°. Il est beaucoup plus rigoureux de chauffer le précipité entre 360° et 745° et de peser le mélange des deux pyro-uranates qui est indépendant de la température initiale de précipitation. Le facteur analytique pour le sodium, 0.0247, est moins favorable mais on connaît la constitution du corps pesé.

Précipitation par le réactif de KAHANE. Nous avons suivi rigoureusement le mode opératoire mis au point par ce chimiste[4]. La préparation a été effectuée dans une solution de chlorure de sodium à 20°, avec le réactif hydro-alcoolique préparé depuis 48 heures et récemment filtré. Les courbes obtenues avec différentes teneurs en sodium sont comparables entre elles et avec la précédente. Les précipités ne contiennent pas exactement 8 molécules d'eau. A partir de 103° (Fig. 6), celles-ci disparaissent; on n'observe aucun palier de sel anhydre, mais, seulement une brisure à 156°. L'acide acétique part d'abord lentement jusqu'à 250°, puis la destruction devient à peu près instantanée. A partir de 305°, se manifeste le palier horizontal du pyro-uranate double. Sur l'un de nos enregistrements, la perte d'acide acétique est si rapide que le gain d'oxygène nécessaire pour donner les groupes U_2O_7 n'a pu se faire simultanément et la courbe doit remonter pour gagner son palier horizontal. Jusqu'à 880°, nous n'avons pas observé, comme avec la Fig. 5 une ascension indiquant un gain d'oxygène, les vitesses de chauffage étant cependant les mêmes. Là encore, nous estimons que la plus grande valeur de ce dosage bien classique, est obtenue en pesant le solide $1/2\ U_2O_7Na_2.U_2O_7Mg$, notre appareil nous ayant révélé que le coefficient analytique du sodium tiré du sel hydraté n'est pas rigoureusement constant.

F. ZINC-URANYLACÉTATE

Le précipité de formule $[Zn\{UO_2(CH_3\text{–}CO_2)_3\}_3]Na\cdot nH_2O$ est préparé suivant les indications du livre *Organic reagents for Metals*[5] à partir d'une solution neutre de chlorure de sodium. La courbe de pyrolyse (Fig. 7) montre une partie rigoureusement rectiligne jusqu'à 75°; c'est le domaine d'existence du mélange d'hydrates. De 75° à 118°, le sel complexe perd ses molécules d'eau. Le palier du sel anhydre est si exigu que la pesée sous cette forme reste délicate; il convient alors d'opérer de 118° à 125°; l'acide acétique disparaît alors lentement jusqu'à 219°, puis, brusquement, pour se terminer à 360°. Le résidu solide est alors le pyro-uranate double $1/2\ U_2O_7Na_2\cdot U_2O_7Zn$, dont le poids se maintient constant jusqu'à 674°. La courbe se relève alors légèrement jusqu'à 948° sans doute pour la même raison que le sel de STRENG.

La Figure 7 se rapporte à un complexe préparé à 20° qui contient, non pas 6, mais, 7.2 molécules d'eau. La teneur en eau au départ oscille encore entre 6 et 9 molécules. Nous avons donc affaire à un mélange; par suite, les facteurs d'analyse habituellement fournis doivent être acceptés sous toute réserve. La seule partie solide du graphique est la région 360–674° qui correspond au pyro-uranate double et à partir duquel, on peut remonter par le calcul au poids de l'acétate complexe. C'est pourquoi nous proposons d'appliquer à ce dosage la méthode automatique mise au point par l'un de nous[6], pour obtenir des résultats gravimétriques précis.

---

[4] E. KAHANE, *Bull. soc. chim.*, 47 (1930) 382.

[5] Hopkin and Williams Ltd., London 1946, 4th Edition, p. 158.

G. NITRITE TRIPLE DE BISMUTH, CÉSIUM ET SODIUM

Le précipité de formule $6NO_2Na$, $9NO_2Cs$, $5(NO_2)_3Bi$ est obtenu suivant la méthode de Ball[7]. Cet auteur indique le séchage des aiguilles jaunes obtenues, pendant 15 minutes, à 100°. En réalité, à cette température, la courbe (Fig. 8) est encore décroissante; le palier de poids constant n'est vraiment obtenu qu'à 160°. Il est remarquable que ce nitrite triple qui est sûrement un complexe, se montre encore stable à 670°. Il est devenu jaune d'or à cette température.

La perte de poids initiale des cristaux est de l'ordre de 1/50. Elle a pu échapper aux quelques auteurs qui ont étudié ce composé. Il ne peut donc s'agir que d'eau de cristallisation correspondant à 3 ou 4 molécules, affirmation basée sur la température de départ de cette eau et sur la netteté initiale des cristaux. En raison du poids moléculaire élevé, soit 3759, il nous est impossible de préciser davantage; quel que soit le nombre de molécules d'eau au départ, la pesée du résidu constitue une excellente méthode — peu connue d'ailleurs — de dosage du sodium.

RÉSUMÉ

Cette étude thermogravimétrique nous a permis de préciser un grand nombre de points relatifs au dosage correct du sodium. Notre attention s'est surtout portée sur les acétates triples que nous conseillons de peser seulement à l'état de pyro-uranates. La méthode de Ball, moins classique que les autres, mériterait une plus grande attention de la part des analystes.

SUMMARY

This thermogravimetric study has enabled the authors to specify a large number of points of detail in connection with the correct determination of sodium. Their attention has been particularly directed to the triple acetates, which they recommend should be weighed only in the form of pyro-uranates. The method of Ball, less classical than the others, would merit greater attention on the part of analysts.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende thermogravimetrische Untersuchung hat es uns ermöglicht eine Anzah Punkte, die die genaue Natriumbestimmung betreffen, zu präzisieren. Unsere Aufmerksamkeit war vor allem auf die Tripelazetate gerichtet. Wir raten an, sie nur als Pyro-uranate zu wägen. Die Methode von Ball, die weniger klassisch ist als die anderen, verdiente von der Seite der Analytiker grössere Aufmerksamkeit.

Reçu le 20 novembre 1947

---

[6] Cl. Duval, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1824.
[7] W. C. Ball, *J. Ch. Soc.*, 95 (1909) 2126; 97 (1910) 1408.

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

IX. DOSAGE DE L'AMMONIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Quoique le dosage gravimétrique de l'ammonium cède souvent le pas à la volumétrie qui est si pratique, nous avons tenu, pour être le plus complet possible, à étudier la thermolyse du chlorure et du chloroplatinate d'ammonium, parfois utilisés en analyse pondérale.

A. CHLORURE

Ce sel fut employé légèrement humide. Il abandonne son eau depuis la température ordinaire jusqu'à 40° (Fig. 1). Le poids constant est obtenu depuis cette température jusqu'à 126°; on conseille habituellement de prendre 110°; après quoi, le chlorure se sublime. Voici, dans l'air sec, quelques pertes de poids mesurées, à partir de 522.8 mg de chlorure sec:

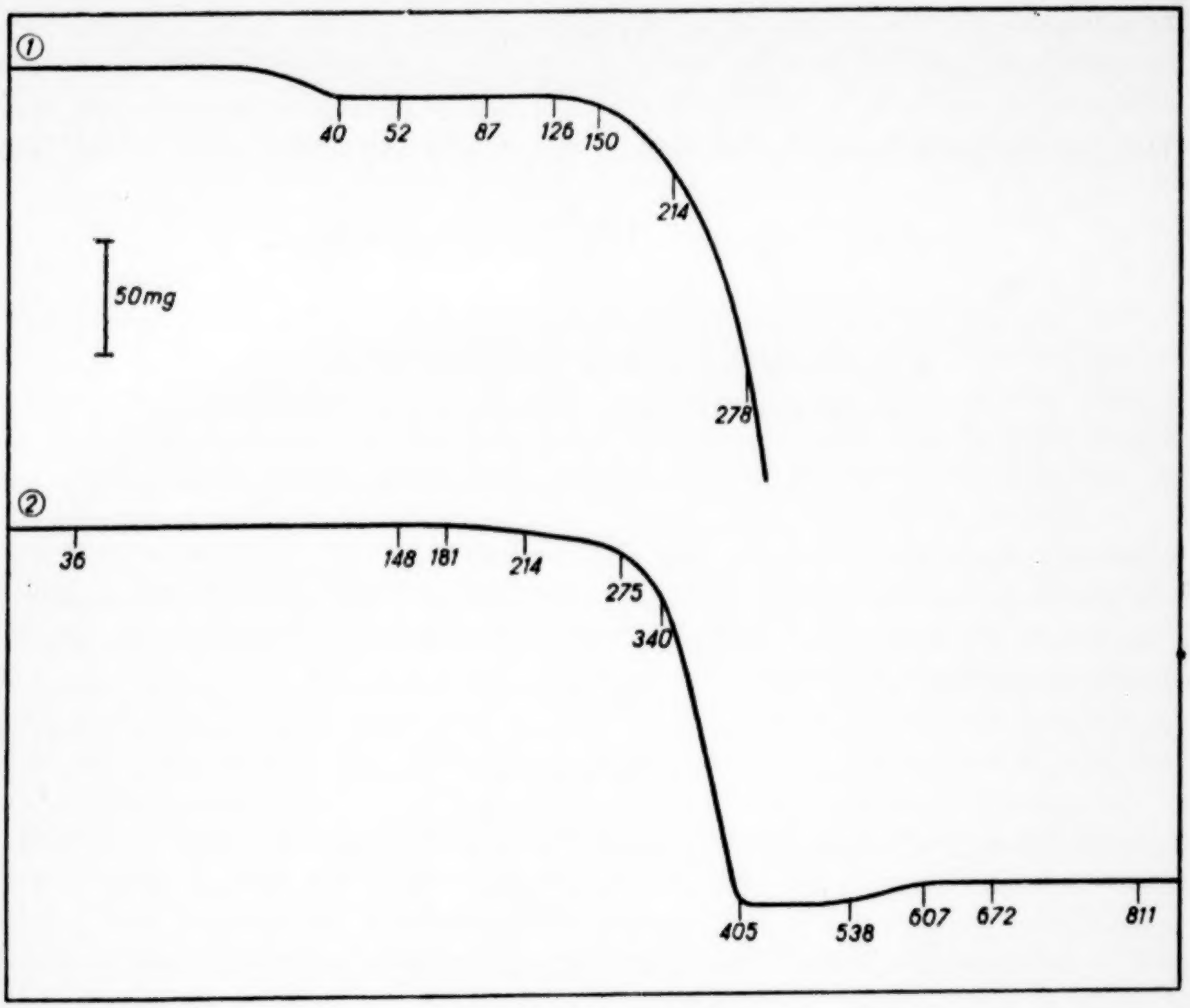
150°	214°	278°	340°
2.35	24.51	116.6	323.5 mg

B. CHLOROPLATINATE

Du platine est attaqué par l'eau régale et la solution, après triple évaporation, est soumise à l'action du chlorure d'ammonium. La dissociation du sel $[PtCl_6](NH_4)_2$ commence à 181° (Fig. 2); d'abord lente jusqu'à 276° pendant qu'elle donne naissance aux plato-dichloro-diamines isomères, elle s'accélère pour prendre une allure explosive. A 407°, la dissociation est terminée. Jusqu'à 538°, on obtient un poids de platine constant, puis, celui-ci s'oxyde, se recouvre sans doute d'une couche d'oxyde PtO, avec maximum de poids à 607°; après quoi, l'oxyde se dissocie et, à 811°, on retrouve le poids initial de métal. On n'a peut être pas toujours bien tenu compte de ces variations de poids (qui peuvent atteindre 5 mg sur 123 mg) en déterminant le poids moléculaire des amines, par exemple, par la méthode classique au chloroplatinate.

---

* Pour VIII, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 97.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 1. Chlorure d'ammonium; Fig. 2. Chloroplatinate d'ammonium

RÉSUMÉ

La température de 110° est tout à fait convenable pour peser le chlorure d'ammonium. Si l'on pèse le platine résiduel provenant de la pyrolyse du chloroplatinate d'ammonium, il faut calciner, soit entre 407° et 538°, soit au-dessus de 811°.

SUMMARY

The temperature of 110° C is quite suitable for drying ammonium chloride, prior to weighing. If the residual platinum from the pyrolysis of ammonium chloroplatinate is weighed it is necessary to ignite, either between 407° and 538° C, or above 811° C.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Temperatur von 110° ist zur Wägung des Ammoniumchlorides sehr geeignet. Wenn man den Platinrest, der bei der Pyrolyse des Ammoniumchloroplatinats entsteht, wägt, muss man absengen, entweder zwischen 407° und 538°, oder oberhalb von 811°.

Reçu le 20 novembre 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

X. DOSAGE DU POTASSIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Notre étude se poursuit par les sels suivants du potassium qui ont été proposés avec plus ou moins de faveur pour son dosage pondéral:

Chlorure
Perchlorate
Sulfate
Hexanitritocobaltate de potassium-sodium (Cobaltinitrite)
(Méta) Perrhénate
Hexachloroplatinate (Platichlorure)
Chloro-6 nitro-5 toluène *m*-sulfonate
Hydrogénotartrate (Bitartrate)
Picrate
Dipicrylaminate.

A. CHLORURE

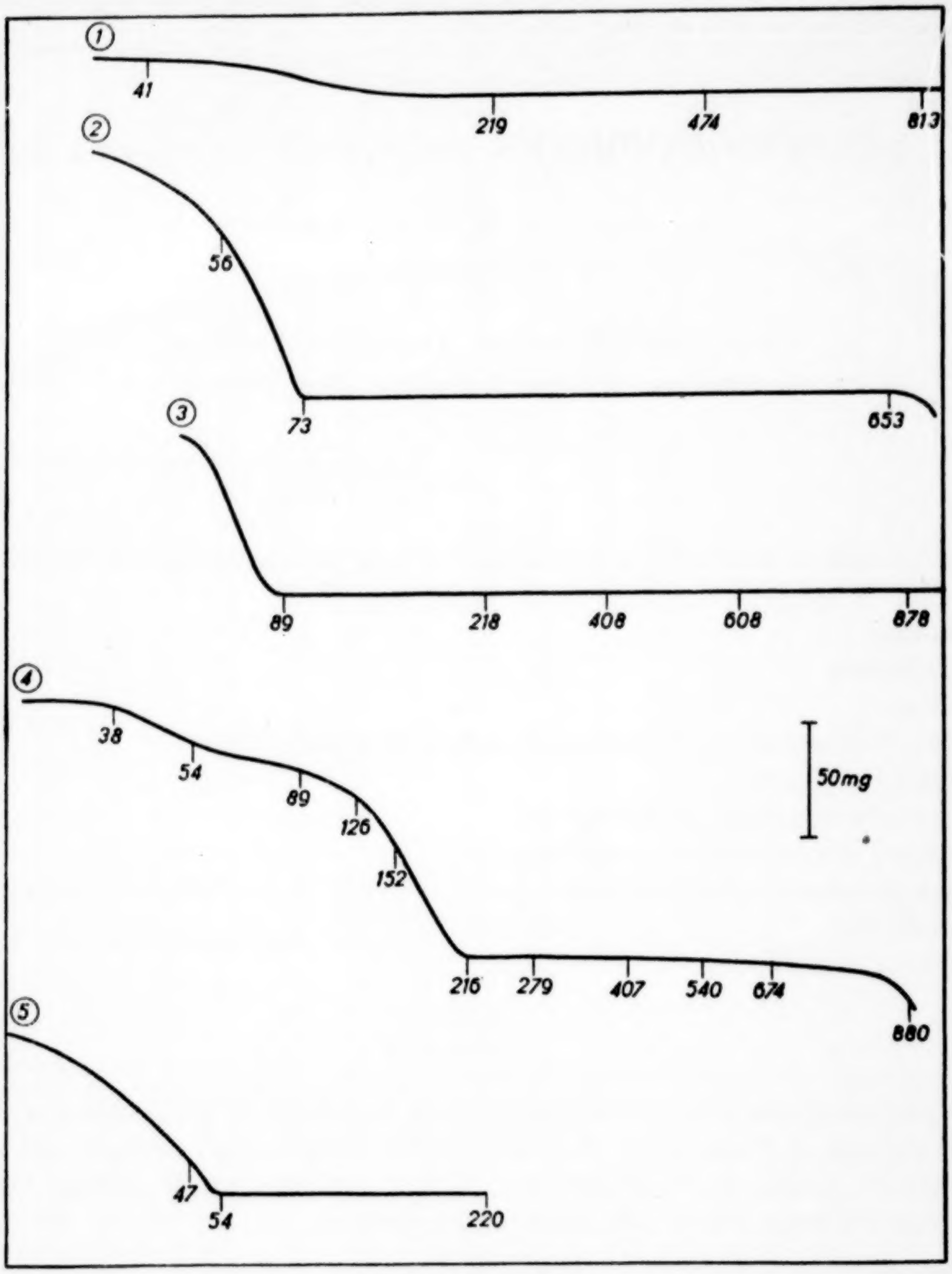
Le produit étudié provient de l'attaque du carbonate de potassium par l'acide chlorhydrique et évaporation. Il perd du poids jusqu'à 219°, se maintient stable ensuite. On préconise généralement 500° pour température de séchage mais on peut monter jusqu'à 813° sans observer de perte.

B. PERCHLORATE

Le résidu de l'attaque du carbonate de potassium par l'acide perchlorique à 20% donne à l'enregistrement (Fig. 2) une courbe décroissant jusqu'à 73° (perte d'acide et d'eau). Un palier de poids constant correspondant au perchlorate anhydre se maintient jusqu'à 653°, température à laquelle commence et se poursuit rapidement le départ d'oxygène.

---

* Pour IX, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 103.



Courbes de pyrolyse :
Fig. 1. Chlorure de potassium; Fig. 2. Perchlorate de potassium; Fig. 3. Sulfate de potassium; Fig. 4. Hexanitritocobaltate de potassium; Fig. 5. Perrhénate de potassium

C. SULFATE

En attaquant le carbonate de potassium par l'acide sulfurique, on obtient un produit humide et acide qui n'acquiert un poids rigoureusement constant qu'à partir de 408°, lequel se maintient jusqu'à 880°. Nous n'observons pas de perte par volatilisation à partir de 800° (Fig. 3).

D. HEXANITRITOCOBALTATE (COBALTINITRITE)

Nous sommes partis du produit $[Co(NO_2)_6]_2 K_3Na_3.n H_2O$, préparé à froid, à partir d'une solution saturée de chlorure. La courbe tracée (Fig. 4) confirme ce dont on se doutait depuis longtemps. Elle est sans cesse décroissante. En particulier, il est impossible d'observer un palier marquant la production d'un hydrate à 100° (où la descente est très accentuée) ou un palier marquant la production du sel anhydre. La décomposition de ce dernier s'amorce avant le départ complet de l'eau. L'hexanitrito-cobaltate doit être banni de la gravimétrie et de la microgravimétrie.

E. (MÉTA) PERRHÉNATE

(avec la collaboration de MLLE S. TRIBALAT)

Le réactif, l'acide perrhénique, est préparé en attaquant le rhénium métallique par l'acide azotique de densité 1.2, évaporant au bain-marie et reprenant par l'eau. Le précipité de formule ReO_4K obtenu avec le chlorure de potassium donne, après plusieurs évaporations à sec, reprises par l'alcool absolu, la courbe de la Fig. 5. Jusqu'à 54°, l'eau et l'alcool s'éliminent; après quoi, on obtient une droite bien horizontale jusqu'à 220°, température à laquelle on perçoit le premier crépitement. La température de 110° indiquée pour le séchage n'est donc pas exclusive.

F. HEXACHLOROPLATINATE (PLATICHLORURE)

Le point de départ est le résultat du traitement d'un fil de platine par l'eau régale, reprise par l'eau et addition de chlorure de potassium. Le précipité jaune d'or ne doit pas être pesé après chauffage au-dessus de 270°. Au delà, il se décompose d'une façon peu sensible, il est vrai, jusqu'à 672°. La perte de chlore devient alors plus importante, pour atteindre 1/3 de la théorie à 880° (Fig. 6).

G. CHLORO-6 NITRO-5 TOLUÈNE m-SULFONATE

Le précipité de formule $CH_3\text{-}C_6H_2(Cl)(NO_2)\text{-}SO_3K$ est préparé en suivant les indications du livre "*Organic reagents for metals*"[1] à l'aide de chlorure de potassium et du réactif[2], en solution aqueuse à 10%. La courbe enregistrée (Fig. 7) reste constante jusqu'au delà de 278°. La température de 120°, habituellement recommandée pour le séchage, n'est pas limitative. L'explosion se produit à 345° en donnant un produit noir foisonnant.

H. HYDROGÉNOTARTRATE

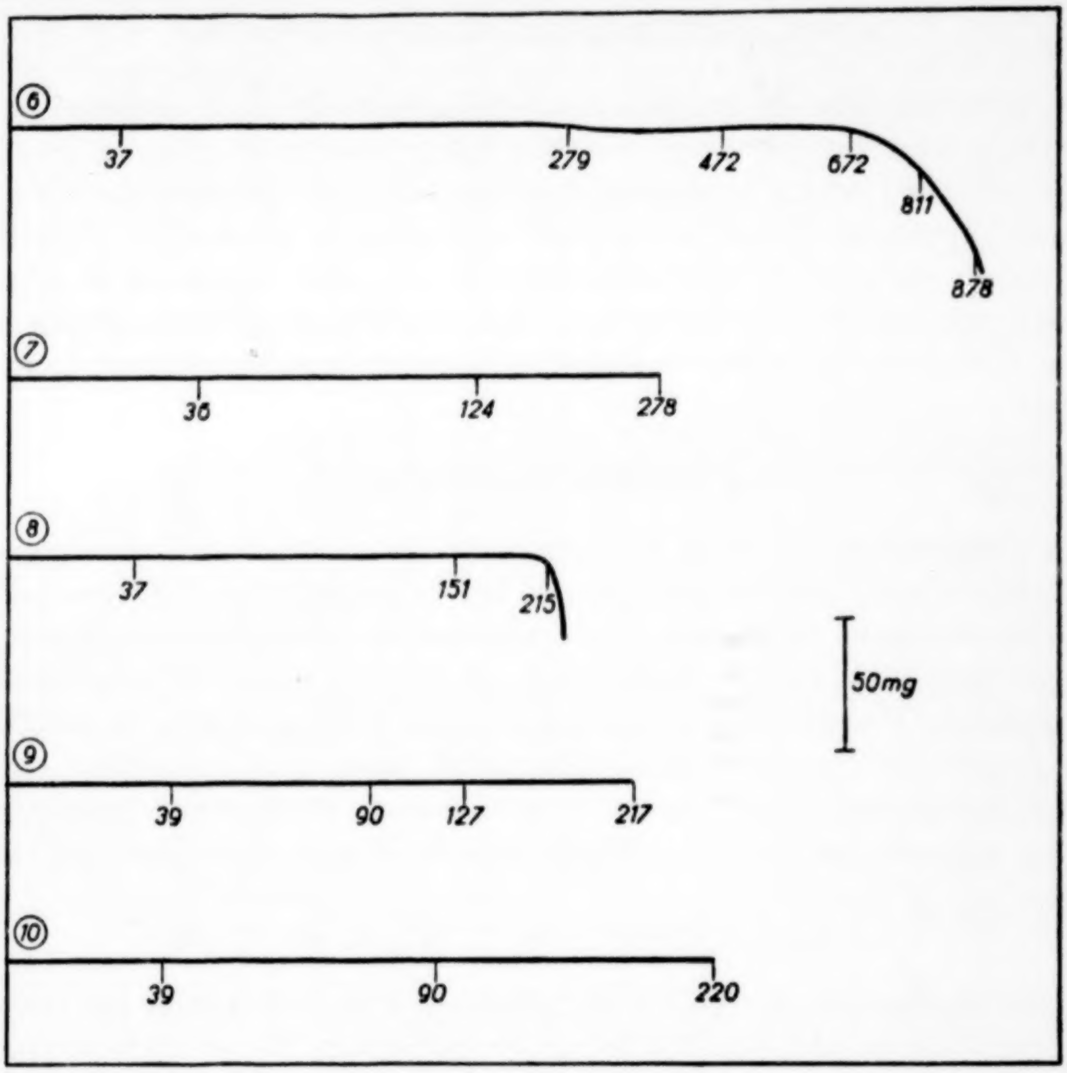
La précipitation de ce sel est réalisée en suivant les données de CASAMAJOR[3]. Le

---

[1] Hopkin and Williams Ltd., London, 4th Edition, p. 13.

[2] Mis d'une façon obligeante à notre disposition par M. le Prof. C. J. VAN NIEUWENBURG (Delft) qui trouvera ici l'expression de nos remerciements.

[3] P. CASAMAJOR, *Ch. News*, 34 (1876), 231 et 342.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 6. Hexachloroplatinate de potassium; Fig. 7. Chloro-6-nitro-5 toluène *m*-sulfonate de potassium; Fig. 8. Hydrogénotartrate de potassium; Fig. 9. Picrate de potassium; Fig. 10. Dipicrylaminate de potassium

produit anhydre de formule CO_2K-CHOH-CHOH-CO_2H garde un poids constant jusqu'à 200°. Vers 215°, la décomposition s'amorce; elle prend bientôt une allure explosive. Le tracé est difficile à poursuivre en raison du foisonnement du carbone; il serait d'ailleurs sans intérêt pour notre étude (Fig. 8).

I. PICRATE

Nous avons poursuivi le chauffage très lent de ce sel jusqu'à 217° sans observer de variation de poids. La température de 105° indiquée dans les manuels est donc trop restrictive. L'explosion (par le chaleur) ne se manifeste qu'à 310° (Fig. 9).

J. DIPICRYLAMINATE

La précipitation du potassium à l'aide de dipicrylamine est réalisée d'après

C. J. VAN NIEUWENBURG ET T. VAN DER HOEK[1]. La droite enregistrée (Fig. 10) montre que l'on peut sécher le précipité jusqu'à 220° sans altération de poids et sans crainte de décomposition explosive. La température de 110° nous semble donc trop limitative.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié la pyrolyse de 10 composés du potassium et fixé les limites entre lesquelles il faut sécher pour pouvoir les peser avec certitude. A part l'hexanitritocobaltate qu'il faut réserver pour la volumétrie et la colorimétrie, on peut dire que les 9 autres sels étudiés conviennent très bien au dosage du potassium; une attention spéciale pourra être portée à l'hydrogénotartrate dans les limites que nous avons assignées.

SUMMARY

The authors have studied the pyrolysis of 10 compounds of potassium and defined the limits of temperature between which they must be dried in order to be determined accurately by weighing. Apart from the hexanitritocobaltate, the use of which is restricted to volumetric and colorimetric analysis, it can be said that the 9 other salts examined are well suited to the determination of potassium; the hydrogentartrate, used within the limits prescribed by the authors, merits special attention.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir untersuchten die Pyrolyse von 10 Kaliumverbindungen und stellten die Grenzen fest, zwischen denen man trocknen muss, um die Verbindungen mit Genauigkeit zu wägen. Abgesehen vom Hexanitritokobaltat, dessen Anwendung auf die Volumetrie und Kolorimetrie beschränkt bleiben muss, kann man sagen, dass die neun anderen untersuchten Salze sich sehr gut zur Kaliumbestimmung eignen; besondere Aufmerksamkeit könnte dem Hydrogenotartrat innerhalb der von uns angegebenen Grenzen gewidmet werden.

Reçu le 13 décembre 1947

---

[1] C. J. VAN NIEUWENBURG ET T. VAN DER HOEK, *Mikrochemie*, 18 (6935) 175; voir aussi KOLTHOFF ET BENDIX, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 11 (1939) 94.

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XI. DOSAGE DU RUBIDIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les sels suivants de rubidium:

Chlorure
Perchlorate
Sulfate
Hexanitritocobaltate (Cobaltinitrite)
Hexachlorostannate (Stannichlorure)
Hexachloroplatinate (Platichlorure),

retenus pour son dosage pondéral, font l'objet de cette étude de pyrolyse.

A. CHLORURE

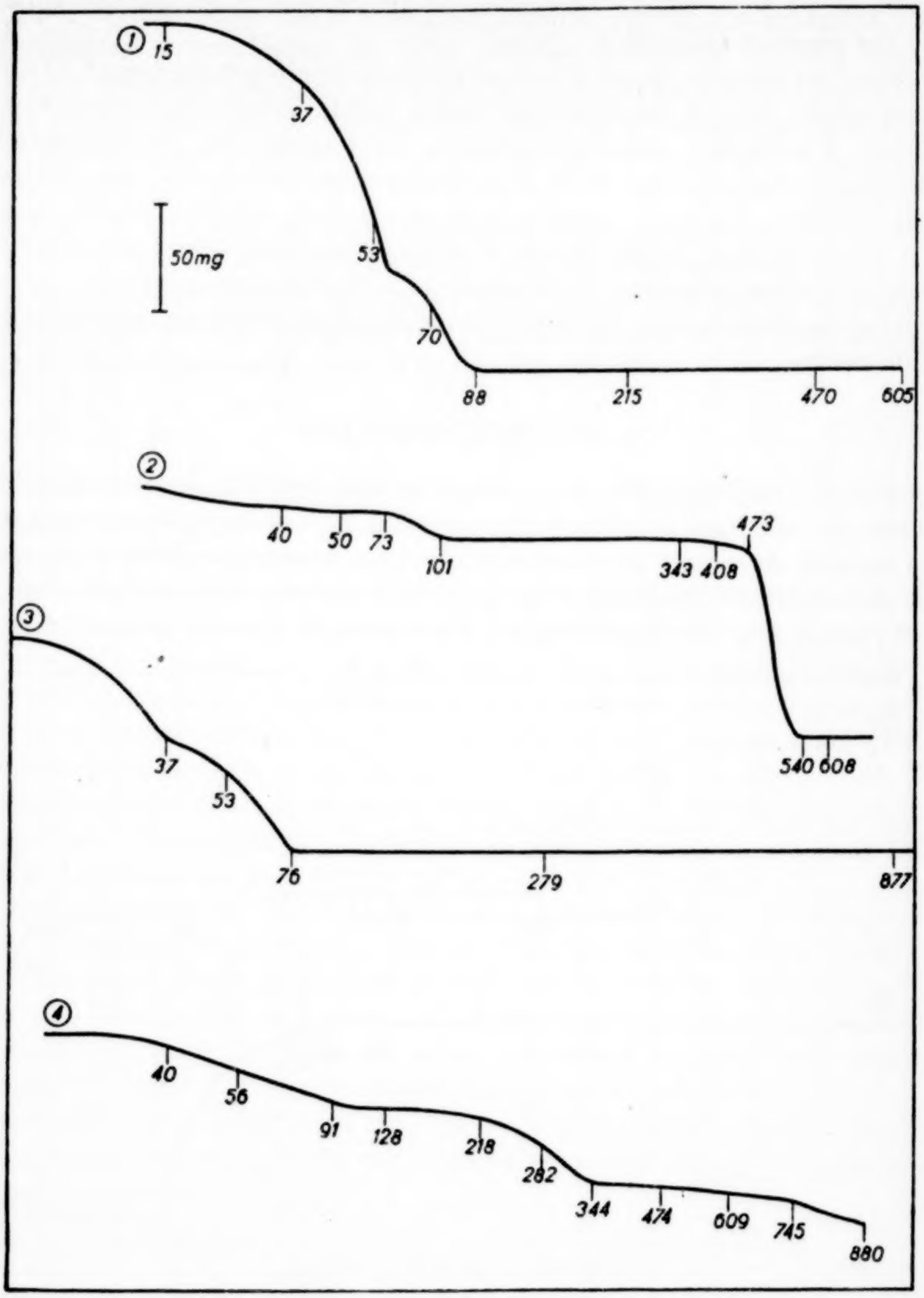
Nous avons utilisé le produit de l'attaque du carbonate de rubidium par l'acide chlorhydrique. Le produit acide et humide n'acquiert un poids constant qu'à 88° avec un changement de pente à 58° (Fig. 1). On n'observe pas de perte par vaporisation vers 500°. On peut sécher le chlorure de rubidium entre 88° et 605°.

B. PERCHLORATE

Ce sel, ClO_4Rb, est obtenu en soumettant le chlorure de rubidium à l'action de l'acide perchlorique dilué et lavant le résidu avec l'éthanol. Sa courbe de chauffage (Fig. 2) est décroissante jusqu'à 95°, ce qui indique le départ d'eau et d'acide résiduel. Le produit anhydre donne un palier horizontal qui s'étend jusqu'à 343°. A 408°, la perte est insignifiante (environ 1/300). Vers 473°, la réaction explosive se déclare pour s'achever à 530°. Alors, commence le palier également horizontal du chlorure anhydre. On peut donc sécher le perchlorate entre 100° et 400° avant pesée.

---

* Pour X, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 105.



Courbes de pyrolyse des sels de rubidium:
Fig. 1. Chlorure; Fig. 2. Perchlorate; Fig. 3. Sulfate neutre; Fig. 4. Sulfate acide

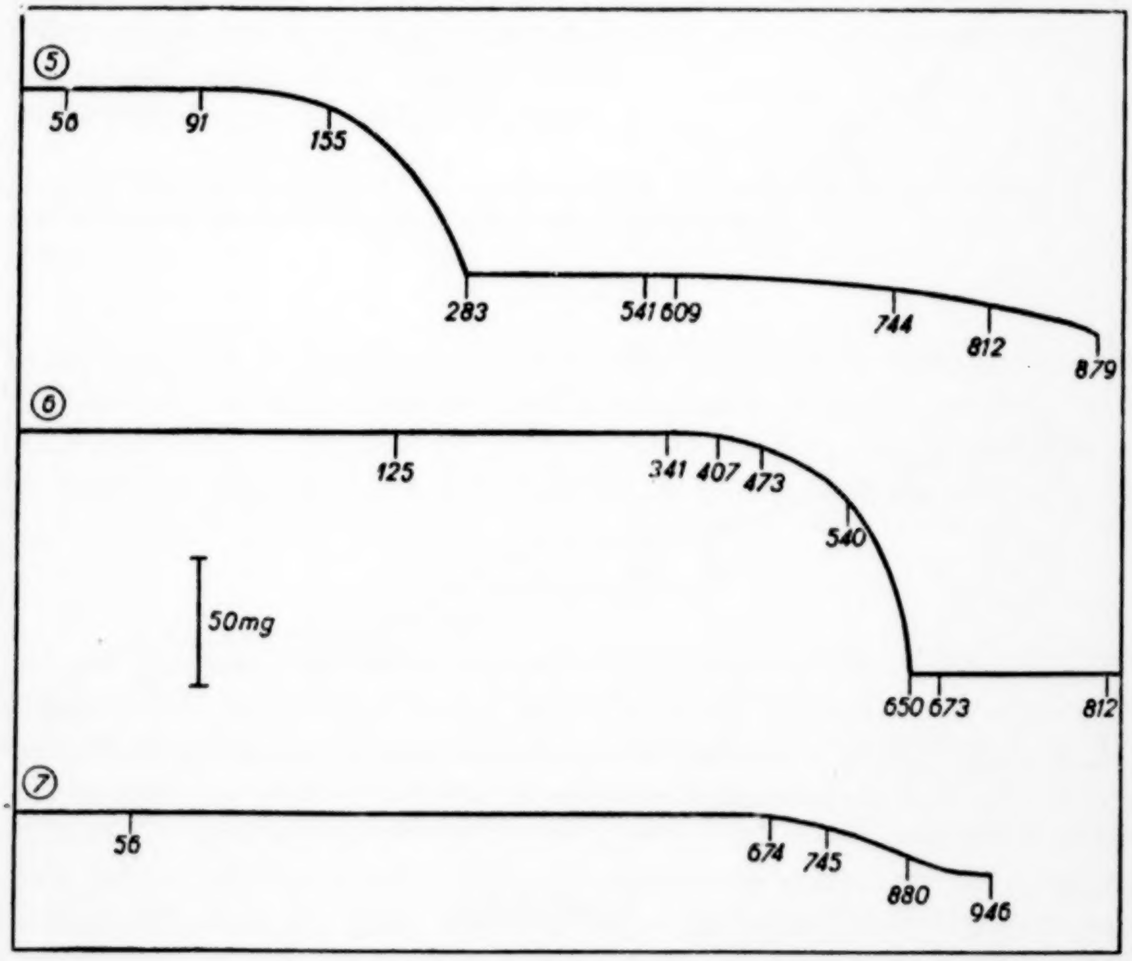
C. SULFATE

Le produit de l'attaque du chlorure de rubidium par l'acide sulfurique étendu perd son humidité jusqu'à 76°. Le palier du sulfate anhydre s'étend alors horizontalement jusqu'à 877°. Nous n'observons pas de perte de poids par volatilisation à cette température (Fig. 3).

Si maintenant, on attaque par l'acide sulfurique, l'hydrogénocarbonate CO_3HRb, la courbe tracée (Fig. 4) est beaucoup moins simple. Elle décroît d'une manière irrégulière. L'humidité disparaît jusqu'à l'obtention de l'hydrogénosulfate SO_4HRb qui se traduit d'une façon peu précise entre 128° et 218° par un changement de courbure. La zone d'existence du pyrosulfate $S_2O_7Rb_2$ semble se manifester à partir de 344°, après départ d'une nouvelle molécule d'eau entre deux molécules d'hydrogénosulfate. L'évacuation de l'anhydride sulfurique est alors très lente et ne s'achève que vers 880°, température au-dessus de laquelle apparaît le sulfate neutre.

D. HEXANITRITOCOBALTATE

Le précipité $[Co(NO_2)_6](Rb, Na)_3 . xH_2O$, formé dans l'action du chlorure ou du sulfate de rubidium sur la solution aqueuse de cobaltinitrite de sodium n'a pas de formule fixe, tant au point de vue de la teneur en eau que du rapport Rb/Na. La courbe de chauffage (Fig. 5) est décroissante dès la température ordinaire et jusqu'à 283°. Dans ce domaine, il y a perte de l'eau de cristallisation et le



Courbes de pyrolyse des sels de rubidium:
Fig. 5. Hexanitritocobaltate; Fig. 6. Hexachlorostannate; Fig. 7. Hexachloroplatinate

complexe s'hydrolyse, perdant trois groupements NO_2. Il n'y a aucune discontinuité indiquant la production de corps anhydre. De 283° à 550°, on observe un palier bien horizontal, mais, il se rapporte à un mélange CoO, NO_3Rb, NO_3Na, constant pour une même expérience mais, variable d'une précipitation à l'autre. On ne peut donc pas l'utiliser pour la gravimétrie du rubidium, mais seulement, pour la séparation de la somme Rb + Na. Au dessus de 550°, commence une perte de poids régulière qui est la résultante de plusieurs phénomènes: perte de NO_2 chez les nitrates de rubidium et de sodium, transformation de ces métaux en oxydes et en peroxydes, oxydation plus avancée du cobalt en Co_3O_4, puis redissociation en CoO. Le résidu est brun noir. Le résultat de son analyse complète ne signifie rien d'intéressant pour le but de notre étude.

E. HEXACHLOROSTANNATE

D'après L. FRESENIUS[1], ce sel de formule $[SnCl_6]Rb_2$ se prépare en mélangeant une solution alcoolique de chlorure stannique avec la solution chlorhydrique concentrée de chlorure de rubidium; après repos de 12 heures, on filtre et lave le précipité avec l'alcool absolu. La courbe de pyrolyse (Fig. 6) présente la curieuse singularité de traduire une augmentation de poids régulière jusqu'à 341°. A cette température, l'augmentation est 4 mg relativement à un poids initial de 224.3 mg. Le sel correspondant de césium produit le même effet, mais d'une façon moins marquée. Il ne peut s'agir que d'un gain d'oxygène et la production des perstannates n'a été signalée, jusqu'ici, qu'à la faveur de l'eau oxygénée. Le chlorure stannique employé était fraîchement distillé mais il est difficile, au cours de la manipulation, d'empêcher une hydrolyse et c'est sans doute, la trace d'oxyde stannique surchargeant le précipité qui produit cette anomalie.

La décomposition de l'hexachlorostannate (stannichlorure) commence nettement vers 407° pour s'achever vers 650°; il se dégage du chlore et du tétrachlorure d'étain. Le résidu, formé de chlorure de rubidium et d'oxyde stannique, se traduit par un palier horizontal de 650° à 812°. A notre avis, en raison des incertitudes nombreuses sur l'interprétation de cette courbe, on ne peut recommander le stannichlorure pour un dosage gravimétrique précis du rubidium.

La quantité d'oxyde stannique résiduel est fonction de l'hydrolyse manifestée au cours des opérations analytiques; le résidu entre 650° et 812° n'a donc pas une composition constante.

F. HEXACHLOROPLATINATE

Ce sel est obtenu en soumettant le chlorure de rubidium à l'action de l'acide hexachloroplatinique (platichlorhydrique) et lavant avec l'éthanol. Il est stable jusqu'à 674° (Fig. 7). La perte de 4 atomes de chlore sur 6 s'achève lentement vers 1000°. Le résidu est formé de platine et de chlorure de rubidium, ce dernier commençant alors à se sublimer.

---

[1] L. FRESENIUS, *Z. anal. Ch.*, 86 (1931) 187.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de **Chevenard**, les auteurs ont tracé la courbe de pyrolyse des composés suivants du rubidium: chlorure, perchlorate, sulfate, hexanitritocobaltate, hexachlorostannate, hexachloroplatinate; ils ont précisé les températures commençantes de dissociation de ces corps, montré le comportement différent du sulfate neutre et du sulfate acide, prouvé que l'hexanitritocobaltate (cobaltinitrite) ne pouvait pas servir en gravimétrie et que l'hexachlorostannate (stannichlorure) exigeait des conditions particulières de préparation pour fournir des résultats précis.

SUMMARY

With the aid of the **Chevenard** thermobalance the authors have traced the pyrolysis curve of the following compounds of rubidium: chloride, perchlorate, sulphate, hexanitritocobaltate, hexachlorostannate, hexachloroplatinate; they have determined the temperatures of commencement of dissociation of these substances, shown the different behaviour of the neutral and the acid sulphates, and demonstrated that the hexanitritocobaltate (cobaltinitrite) cannot be employed for gravimetric analysis and the hexachlorostannate (stannichloride) requires a special method of preparation in order to give accurate results.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** untersuchten die Verfasser die Pyrolysekurven folgender Rubidiumverbindungen: Chlorid, Perchlorat, Sulfat, Hexanitritokobaltat, Hexachlorostannat, Hexachloroplatinat. Sie präzisierten die Temperaturen, bei denen die Dissoziation dieser Verbindungen beginnt, zeigten das verschiedene Verhalten des neutralen und sauren Sulfats, und bewiesen, dass das Hexanitritokobaltat (Kobaltinitrit) nicht zu gravimetrischen Bestimmungen dienen kann, und dass das Hexachlorostannat (Stannichlorid) besondere Bereitungsbedingungen erforderlich macht, um genaue Resultate zu liefern.

Reçu le 27 décembre 1947

PHOTOELECTRIC DETECTION AND ESTIMATION OF CARBON MONOXIDE WITH GRANULES COATED WITH PALLADOUS SILICOMOLYBDATE*

by

JAMES W. COLE, J. MELVIN SALSBURY**, AND JOHN H. YOE

A rapid means of detection and estimation of carbon monoxide is important where contamination of the atmosphere is involved. Many methods of analysis of air containing carbon monoxide have been reported[1]. For the most part these methods are time-consuming or are not accurate at low concentrations. The first report of the use of a photometer in carbon monoxide analysis seems to be that of POLIS, BERGER, AND SCHRENCK[2], based on the color produced by bringing a measured quantity of air containing carbon monoxide into contact with an acid solution of palladous chloride, phosphomolybdic acid and acetone. The color change from yellow to the characteristic molybdenum blue was measured with a photoelectric colorimeter. Analysis of carbon monoxide concentrations of the order of 0.01 % by volume were reported.

The instrument and method described in the following pages also utilize the formation of molybdenum blue, but granules of silica gel coated with palladous silicomolybdate are employed instead of solutions. The extent of change in light transmission or reflectance as the sensitive granules change color is measured with a specially designed instrument (Fig. 1) which is compact, portable, and suitable for both continuous detection and spot-test estimation of carbon monoxide. Employing two indicators of different sensitivity, the concentration range of 0.001 to 1 % can be covered with an accuracy of about 10 %. The time needed for a spot-test is about 1 minute.

Recently SHEPHERD[3] discussed the background and use of the sensitive granules, contained in glass tubes, as a visual colorimetric method for carbon monoxide. SHEPHERD prepared indicating granules in an all-glass evacuation system by removing water from an aqueous mixture of ammonium molybdate, palladous sulphate, sulphuric acid and silica gel. In our work the sensitive indicators were prepared from a stoichiometrical mixture of palladous sulphate and highly purified

---

* This work was carried out during 1941–43 under contract between the University of Virginia and the Office of Scientific Research and Development, as recommended by the National Defense Research Committee.

** Present address: American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut (U.S.A.)

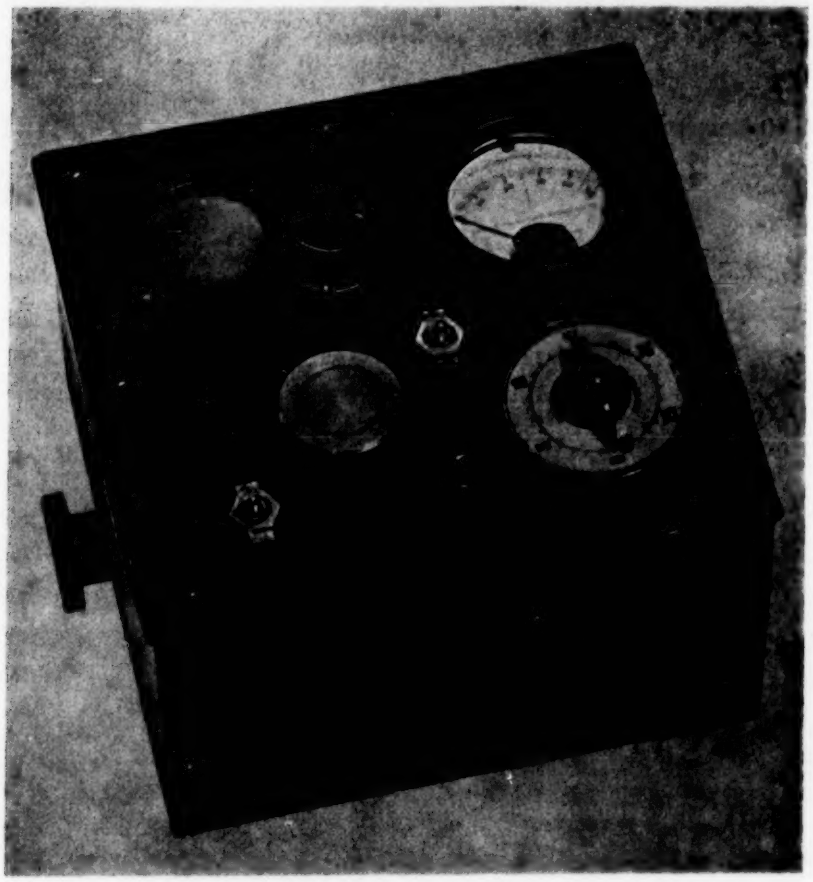


Fig. 1. Photoelectric Colorimeter for Detection and Estimation of Carbon Monoxide

silicomolybdic acid. Indicators thus prepared are very uniform and are suitable for photoelectric instruments; the procedure is short and the apparatus is easily assembled.

DESCRIPTION OF THE INSTRUMENT

General. The principal parts of the instruments are: (a) a hopper device for delivering to a test chamber a charge of translucent granules coated with an agent sensitive to carbon monoxide, (b) a device for drawing air through at two rates of flow, (c) a compensated light source giving a focused beam which passes through the test chamber to a barrier layer photocell connected to a microammeter, and (d) a test-interval timer.

Hopper. An oblong block of brass 1.5 × 5.5 inches (Fig. 2) machined to provide for a storage space, R, a test chamber, C, and a collecting space for spent indicator, R^1, plus a system of geared rotors, B_1, B_2, G, G_2 and G_3, provide for the transfer of a measured quantity of indicator to the test chamber and the simultaneous disposal of spent indicator. This operation is accomplished by rotating knob K, first through 180° so that the rotors B_1, B_2 assume the position in Fig. 3 and then back to the starting point. The fresh granules fall into the tubular spaces in the rotors B_1 and B_2 and then into the test chamber C, which is a section of 7 mm Pyrex glass tubing, T. In Fig. 4, the hopper is 90° around the vertical axis from the position in Fig. 2 to show how light passes through the test chamber.

A system of washers and threaded knurls on the ends of the tapered rotors gives a gas-tight system when a small quantity of low vapor pressure stopcock grease is used as a lubricant. These washers and knurls are easily removed when servicing is necessary. Gas to be tested enters at I and is drawn through the device by suction at S. The knurled caps at L_1, and L_2, on the outside of the instrument housing allow for recharging the reservoir and emptying the receiver. The capacity of the reservoir is about 12 times that of the test chamber.

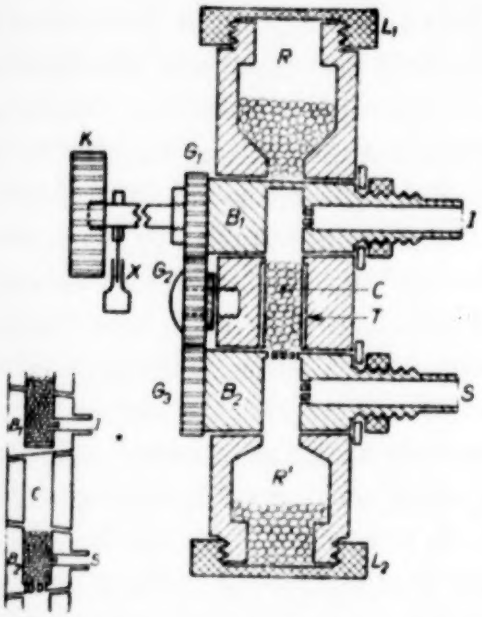


Fig. 3 Fig. 2

Fig. 2. Hopper for Sensitive Granules: B_1, B_2, Brass rotors; C, Test chamber, where gas contacts sensitive granules while exposed to light; G_1, G_2, G_3, Gear system for operating rotors; I, Gas inlet; K, Turning knob on outside of cabinet; L_1, L_2, Top and bottom of hopper; R, Storage reservoir for sensitive granules; S, Suction; T, 7 mm Pyrex tubing; X, Knife switch to cut off photocell when C is empty
Fig. 3. Rotors 180 degrees from position in Fig. 2

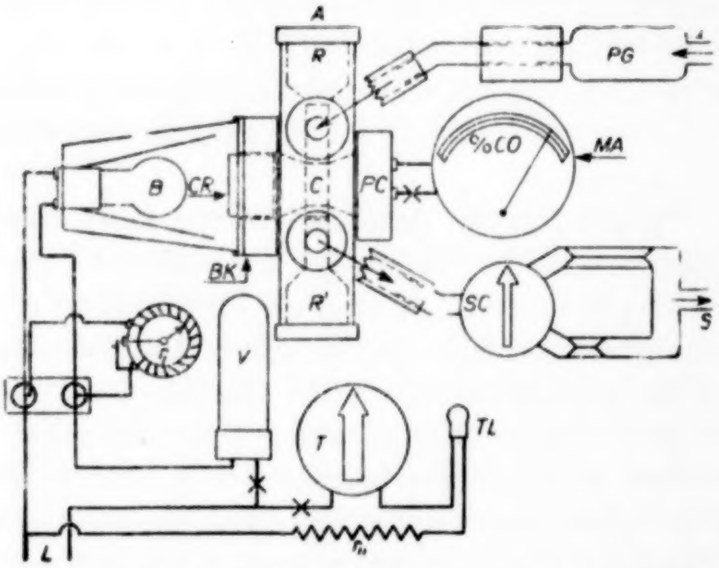


Fig. 4. Wiring and Flow Diagram: A, Hopper; R, Reservoir; R', Spent Indicator; C, Test Chamber; PC, Photocell; CR, Clear Plastic Rod; BK, Bakelite Block; B, Lamp Bulb; L. Electric Line; r_1, 400 Ohm Variable Resistor; r_2, 100 Ohm Fixed Resistor; V, Amperite 10–11 Iron Filament Ballast Tube; T, Test Interval Timer; TL, Timer Light; MA, Microammeter; I, Gas-Intake; SC, Three-way Stopcock; S, Suction to 4" Mercury

Flow System. In Fig. 4, air under test enters at I and passes through an interchangeable glass tube, PG, filled with purified silica gel which absorbs moisture and vapors that might have a deleterious effect on the indicator. In the instrument housing PG is mounted adjacent to a window so that a small section of silica gel that is coated with cobalt chloride may be observed; the latter changes from blue to pink when the main portion of the gel is spent. The air next passes consecutively through a series of connecting tubes, the hopper, and a three-way stopcock, S.C, whose arms are connected to fine capillary tubes that serve as flow regulators. The tubes are of such diameters and length that 10 and 110 ml of gas, respectively, pass per minute at a suction head of four inches of mercury.

Light Circuit. The energy used during the development and testing of the instrument was taken from a central storage battery unit through a rheostat. Entering at L, Fig. 4, the current passes through a voltage compensating ballast tube (Amperite 10–11, iron filament) to a 12 volt, 15 C.P. single filament, automobile headlight bulb (Tung Sol No. 97). Fine adjustment of the light intensity is accomplished with a 400 ohm rheostat, r_1 connected across the line. The usual line voltage was about 24 volts (standard aircraft potential) but when desired it was varied over the range 21 to 28 volts by an external resistance in series (not shown on diagram).

Optical System. Attached to the lamp socket is a tapered aluminum cylinder arranged so that light rays are reflected onto a $^3/_4$ inch section (CR, Fig. 4) of 1" clear plastic rod, (Pittsburgh Plate Glass Co., No. ZO-29-225 CR39 Ad-1), which transmits the light to the side of the test chamber containing the indicator. Use of the plastic rod allows the placing of the bulb about 1.5 inches from the hopper without diminution of visible light intensity. The rod is inserted in a hole in the center of a Bakelite block, 2" × 3" × 0.5" (BK, Fig. 4), mounted on the side of the hopper and consisting of two sections so that an intermediate surface is provided for the mounting screws of the lamp assembly. Such an arrangement gives good insulation against heat which otherwise would be conducted to the hopper. Convenient machine screws allow the interchange of bulbs. This is seldom necessary except when testing. A bulb operated at about two volts under its normal rating, was still satisfactory after six months service.

Photocell Circuit. After contacting the translucent indicator granules the unabsorbed light impinges on the surface of a single photocell (PC, Fig. 4) of the photovoltaic, barrier-layer type. Considerable testing of various cells was performed before a Weston Photronic Type 594 R, (PC, Fig. 4) was selected. This cell is mounted over the opening on the face of the hopper opposite the light bulb. One lead from it is grounded to the hopper and the other goes directly to a Type 301 Weston Microammeter for panel mounting with 50 microampere scale. A knife blade switch (X, Fig. 2) attached to the shaft connecting the knob (K, Fig. 2) to the rotors, cuts out the microammeter when the test chamber is empty and the full intensity of light is on the cell.

Timer. The timing device (T, Fig. 4) for spot-test intervals is a General Electric Sunlamp Timer, modified to turn on a 1.5 volt flashlight bulb, TL, at the end of any interval up to two minutes. A knob and scale on the outside of the top of the cabinet allows setting of the timer during a spot-test.

INDICATOR

In most of the tests described the indicating material was prepared by evaporation of the aqueous solvent from a stoichiometrical mixture of palladous sulphate and silicomolybdic acid in contact with sized (14–18 mesh) silica gel granules (Davison Chemical Co., Baltimore, Md., Lot No. 69514–200 R4.75). Commercial silica gel, even though of a high degree of purity, was further purified by heating and shaking a batch with enough C.P. nitric acid to cover it, then washing by decantation with hot distilled water until the washings were neutral to methyl red, followed by heating the gel in an oven at 140° C for 14 hours, and then sieving and reheating the 14–18 mesh portion for 16 hours at 140° C. The dry gel, which was snow white and translucent, was stored in dry screw cap bottles, previously cleaned with chromic acid.

The palladous sulphate was prepared as follows: 5 grams of pure palladium foil was dissolved in aqua regia, and the mixture evaporated to dryness followed by taking up the residue in dilute hydrochloric acid. Any undissolved portion was removed by filtration through a sintered glass disc. Next C.P. conc. ammonium hydroxide was added until the voluminous pink precipitate just began to dissolve. The mixture was allowed to stand for about eight hours during which time the remainder of the pink precipitate dissolved, leaving a residue of brown hydrous ferric oxide. The mixture was filtered again through sintered glass and the filtrate treated with 50 ml of 85% formic acid solution. Slow addition of C.P. conc. hydrochloric acid and heating the mixture gently at 70° C reduced the palladous ion to spongy palladium, which was filtered on sintered glass and washed until free of chloride ion. A stock solution of palladous sulphate was prepared by refluxing the spongy palladium with 25 ml of C.P. sulphuric acid (sp. gr. 1.84) for six hours in an all-glass apparatus, diluting the mixture with an equal volume of distilled water, filtered through sintered glass and diluting the filtrate to 500 ml in a volumetric flask. An aliquot of the solution was analysed for palladium by the dimethylglyoxime method[4] and the concentration of palladous sulphate and residual sulphuric acid in the solution computed.

Silicomolybdic acid was prepared by the following method which is a modification of published procedures[5, 6]. Thirty grams of sodium molybdate (Merck Reagent, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) was dissolved in 120 ml of distilled water (60–65° C) and 5 ml of C.P. hydrochloric acid (sp. gr. 1.19) added dropwise while the solution was stirred mechanically. To the vigorously stirred solution was added first a solution prepared by mixing 8 g of commercial sodium silicate (sp. gr. 1.375, water-white) with 1 ml of distilled water and then 19 ml of C.P. hydrochloric acid by drops. Too rapid addition of these agents or lack of vigorous stirring causes an undue precipitation of silicic acid. Any silicic acid that formed was removed by centrifuging. The clear solution was next treated with 25 ml of C.P. conc. hydrochloric acid, and the mixture cooled and transferred to a separatory funnel containing 125 ml of ethyl ether. The lowest of the three layers contains a yellow "oily" complex compound of silicomolybdic acid, ethyl ether and hydrogen chloride, which was recovered almost completely by alternately removing the lower layer and gently swirling the funnel. Such rotating motion tends to prevent the formation of an emulsion which can be broken only by bubbling through it air previously scrubbed with chromic acid. One ml of 3% hydrogen peroxide solution was added to the complex and the mixture placed on a watch glass in a vacuum desiccator connected to a water pump. In about 12 hours the ether, excess water and hydrogen chloride were removed, leaving canary yellow crystals of silicomolybdic acid. These crystals were stored in glass stoppered bottles and kept in a desiccator (without a desiccant) or in sealed containers. A solution for impregnating silica gel was made by dissolving 1.60 g of silicomolybdic acid in a volume of the stock palladous sulphate solution containing 0.145 g of $PdSO_4$, and diluting to 100 ml. The preparation of indicating granules of silica gel to be used in a photoelectric instrument required exact control of conditions to obtain reproducibility. The following procedure represents one of several satisfactory methods*: One hundred grams of distilled water was added with shaking to 200 g of purified and sized (14–18) silica gel in a tared 500 ml, r.b., flask with ground fittings. One hundred milliliters of the impregnating solution was added to the flask which was then closed and mechanically shaken for one hour at room temperature. The removal of the aqueous solvent was accomplished in two stages with the flask immersed in a thermostat at 50° C. First gross water was removed by a Hy-Vac Pump through a trap immersed in a cooling mixture of sodium chloride and ice, and a tube containing anhydrous calcium chloride. During the removal of the gross water the flask was removed at frequent intervals and vigorously shaken by hand until the granules flowed freely and appeared homogeneous. It is particularly important to shake vigorously when the mixture is almost dry and the gel appears tacky. In the second stage the flask was connected, through a trap cooled by solid carbon dioxide and acetone, to a mercury diffusion pump backed by a Hy-Vac Pump. The evacuation was continued until the residual moisture content was 1% of the total weight. The time to reach this condition was 14 hours for a 200 gram batch and about 4 hours for 50 grams. The granules are a canary yellow. In storage the large batch should be divided into individual samples and kept in clean screw cap vials of about the capacity of the reservoir of the hopper.

OPERATION OF THE PHOTOELECTRIC INSTRUMENT

The instrument is placed on a flat surface with stopcock (SC, Fig. 4) in the closed position and the suction outlet connected through a regulator (glass tube immersed 4 inches into a slightly larger tube of mercury) to a suction pump. The top of the hopper is removed and the contents of one vial of indicator added with the rotors in the position in Fig. 3. Knob K, (Fig. 2) is rotated through 180° which delivers the initial charge to the test chamber C. Next the lamp switch is turned on and about two minutes allowed for warm-up. Then rheostat r_1, is adjusted, if necessary, to give the full scale reading on the microämmeter.

---

* The effect of modifications in quantities of agents and nature of the heteropoly acids in the reaction between granules and carbon monoxide, will be the subject of a forthcoming paper.

Opening of stopcock, SC, allows air to be drawn through the instrument and if carbon monoxide is present it reacts with the palladous silicomolybdic acid on the silica gel granules to cause a color change from bright canary yellow to green or blue depending on the concentration. As the color changes, the light carried to the photocell diminishes in intensity and the microammeter reading decreases, the change in photoelectric current in a given time interval being a measure of the carbon monoxide content of the air. For continuous detection the flow rate is set at the lower value (10 ml per minute). When it appears that some carbon monoxide is present a spot-test is made by delivering a fresh charge of indicator to the test chamber (turning knob K through 180° and back) and at the same time setting the timer. When the timing light flashes at the end of the interval the stopcock is closed and a reading on the microammeter is taken. Readings can be taken at the end of the interval without closing the stopcock, provided the position of the needle is noted quickly. In practice, when the spot-test indicates less than 0.005% carbon monoxide, it is advisable to repeat the operation after shifting stopcock SC so that the gas flow is at the higher rate.

CALIBRATION AND RESULTS

In photoelectric colorimetric analyses involving changes in the color of a translucent solid the maintenance of precise conditions and an exact calibration becomes of special importance. The nature of the effect of these indicators on the light beam is not clearly understood but as long as reproducible light transmission and reflectance qualities are present, which appears to be the case, then calibration is possible. The results indicate that the iron filament ballast tube in the lamp circuit gave adequate control of the light intensity even when the line voltage was varied over a range as wide as 6 volts, a condition sometimes encountered in aircraft. In most cases, however, the voltage remained sensibly constant. Fatigue factors in the photocell are apparent only after long periods of continuous operation and, although slight, they may be of sufficient magnitude to necessitate an occasional adjustment of the rheostat in parallel with the lamp.

In view of the factors involved a purely empirical approach is the only means of calibration. Thus many experiments were made with air containing known concentrations of carbon monoxide, in which the rate of decrease of photoelectric current as the indicator changed color, was measured as a function of gas concentration, initial light intensity, position and nature of lamp, rate of glas flow, temperature of instrument, size of test chamber, and speed of spot-testing.

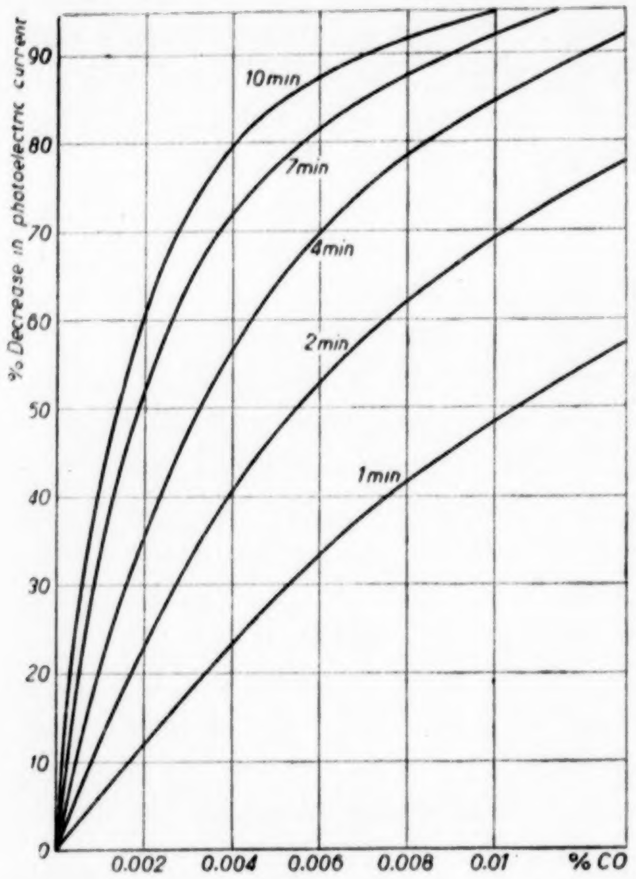


Fig. 5

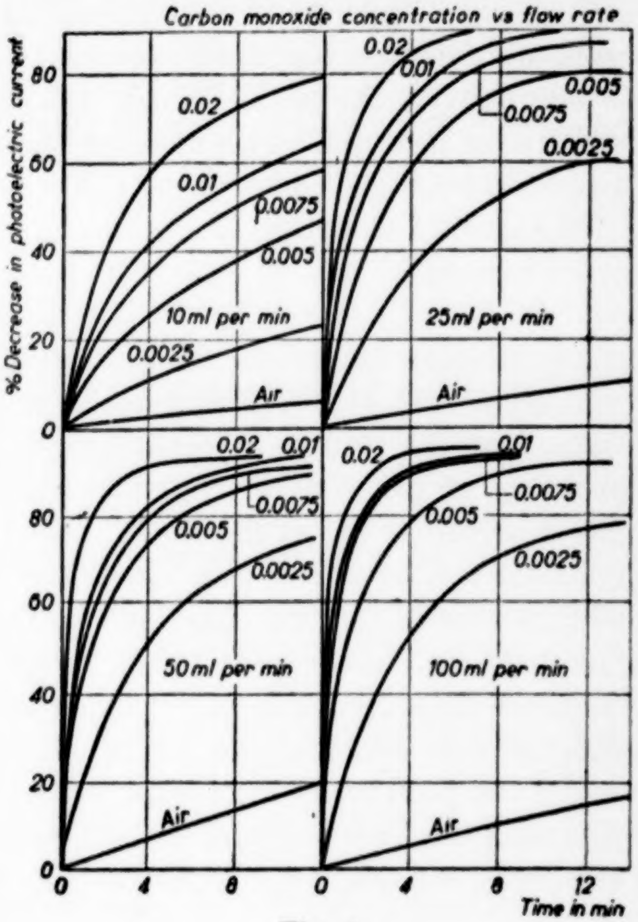


Fig. 6

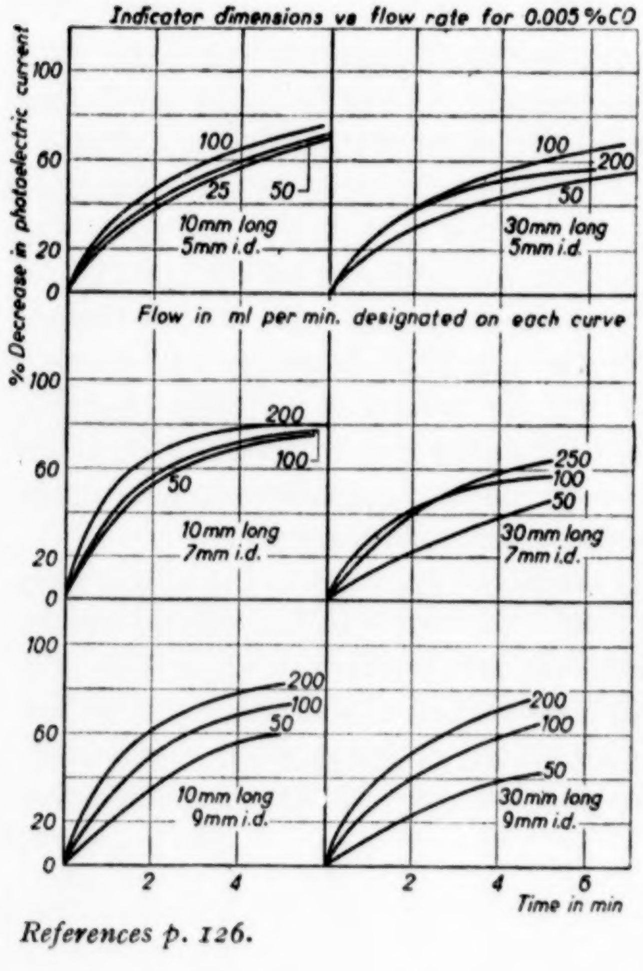


Fig. 5. Change in Photoelectric Current with Gas Concentration at 50 ml per min. Flow

Fig. 6. Effect of Gas Flow Rate, Time of Exposure and Concentration of Carbon Monoxide on Photoelectric Current

← Fig. 7. Effect of Dimensions of Test Chamber on Photoelectric Current

Finally, a standard procedure was developed employing flow rates of 10 and 110 ml per minute, controlled by the capillaries in the two arms of the stopcock. For the indicator described the microammeter scale divisions were designated in terms of percentage carbon monoxide by volume — Scale A (0.001 to 0.05 %) and Scale B (0.001 to 0.015 %). The results obtained during the testing, and calibration, are summarized in tables and curves. The percentage decrease in photoelectric current as a function of carbon monoxide concentration for a constant rate of flow is shown in Fig. 5. The degree of reproducibility of percentage decrease in a series of ten spot-tests with the same gas concentration is shown in Table I. The effect of changes in gas flow rate on the photoelectric current is shown in Fig. 6. Changing the dimensions of the test chamber gives rise to the effects noted in Fig. 7.

TABLE I

REPRODUCIBILITY OF CHANGE IN LIGHT TRANSMISSION AS A FUNCTION OF TIME

Concentration: 0.0025 % CO
Rate of flow: 110 ml per minute

	Percentage Decrease in Photoelectric Current					
Time, min Test No.	0.5	1	2	3	4	5
1	7	15	28	40	50	59
2	8	17	30	41	52	61
3	—	17	30	41	51	60
4	10	19	32	42	53	62
5	10	18	32	42	54	62
6	9	17	30	40	50	59
7	11	20	35	45	56	64
8	10	19	33	45	56	65
9	9	20	34	43	53	63
10	9	22	34	44	54	64

After the scales had been established a series of measurements was made with the assembled instrument. Table II shows the reproducibility of charging the test chamber and the precision of a series of determinations at a given concentration, while Table III shows the precision obtained when spot-tests were made as rapidly as possible. The total time for 21 tests of 30 second intervals was 14 minutes.

In another test of the instrument a carbon monoxide air mixture containing 0.015 % (unknown to operator) was reported in four tests at 0.014, 0.014, 0.015 and 0.015 %, on the A Scale and a second mixture containing 0.007 % was reported as 0.0075, 0.0070, 0.0070, 0.0065 % on the B Scale.

Sufficient information has been obtained with several indicators of varying sensitivities to devise a set of calibrated scales for a particular indicator so that the concentration range from 0.001 % to 1 % carbon monoxide may be covered.

References p. 126.

However, the narrower the range of gas concentrations to be analysed, the more accurate is the measurement and the less necessity of shifting flow rates and indicators.

TABLE II

PRECISION OF SPOT-TESTS

0.0025 % CO at fast flow (110 ml per minute) for a 2 minute test interval. Indicator XI-81-B-35

Microammeter Readings	
Initial	Final
45	24
45	23
43	22
45	23
45	24
45	23

TABLE III

SPOT-TESTING SPEED

0.003 % CO (NBS)* at slow flow (10 ml per minute) 30 second test interval. Total time 14 minutes. Indicator XI-76-A-32

Test No.	Microammeter Readings	
	Initial	Final
1	44	39
2	43	36
3	42	36
4	42	37
5	45	39
6	44	39
7	43	38
8	43	38
9	44	39
10	44	39
11	42	37
12	44	39
13	42	36
14	42	36
15	42	36
16	42	37
17	42	38
18	43	19**
19	43	19**
20	—	19**
21	—	20**

* Standard Sample from National Bureau of Standards.
** Fast flow rate — 110 ml per minute.

References p. 126.

DISCUSSION OF VARIABLES

Temperature. A series of tests were performed in which the lamp bulb was left on for periods up to 12 hours either with the gas flow system closed or with purified air passing through the instrument. No significant changes in sensitivity of the indicator or photronic cell were noted. An indicator giving an initial microampere reading of 45 had dropped to 41 at the end of three hours and to 38 in twelve hours. Slight adjustment of the compensating rheostat to give the same initial reading allowed an accurate spot-test to be made.

The instrument has not been tested with ambient air of temperatures less than 15° C, but if operation at low temperatures is desired some heat exchange between the air and the lamp and ballast tube might be arranged so that no decrease in sensitivity of the indicator would occur.

Tests with Various Gases. No appreciable effect on the sensitivity of the indicator was noted with purified air and carbon dioxide up to 25% by volume. Air containing 5% hydrogen, had about the same effect as 0.001% carbon monoxide; ordinary tank hydrogen gave about the same microammeter deflection as 0.01% carbon monoxide. Water vapor in the air had no effect because it, like other vapors, is removed in the tube of dry silica gel.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are indebted to CHARLES H. LINDSLEY for valuable suggestions on the design of the instrument and its evaluation. Our thanks are due MARTIN SHEPHERD of the National Bureau of Standards for providing us with standard gas samples, for valuable suggestions, for information on the preparation of indicators recently noted in the literature[3], and for the use of his laboratory during a phase of testing the instrument. We are indebted to the U. S. Bureau of Mines, Experimental Station, Pittsburgh, Pa., for the loan of a gasometer. Finally, we are grateful to a number of British investigators, for allowing us to have access to their reports, through the NDRC.

SUMMARY

A colorimetric method for continuous detection and spot-test estimation of carbon monoxide in air is described. Measurements are made of the decrease in photoelectric current when the incident light changes after contact with translucent granules of silica gel coated with palladous silicomolybdate, which changes its color from yellow to green and blue in the presence of carbon monoxide. The scale of a microammeter in a specially designed instrument, incorporating a photoelectric cell and mechanical devices for exposing the granules simultaneously to gas and light, is calibrated in terms of the volume percentage of carbon monoxide. Concentrations from one down to about 0.001% can be estimated with an accuracy of about 10%. A measurement may be made in one minute.

References p. 126.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent une méthode colorimétrique pour la détection et l'estimation du CO dans l'air.

On effectue les mesures de la diminution du courant photoélectrique, après un contact de la lumière incidente avec les granules transparents de silicagel, imprégnés de silicomolybdate palladeux; ce réactif coloré en jaune passe du vert au bleu en présence de CO.

L'échelle du microampèremètre est graduée en % des volumes de CO. L'appareil, spécialement adapté, comprend une cellule photoélectrique et un système mécanique permettant d'exposer les granules simultanément au gaz et à la lumière.

On peut estimer des concentrations variant entre 1 et 0.001 %, avec une précision d'environ 10%. La durée d'une mesure peut être ramenée à 1 minute.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine kolorimetrische Methode zur Entdeckung und Bestimmung von CO in Luft.

Man misst die Verminderung des photoelektrischen Stromes nach Lichteinfall auf durchsichtige Körnchen von Silikagel, die mit Palladiumsilikomolybdat imprägniert sind; dieses gelbgefärbte Reagens geht bei Anwesenheit von CO über grün nach blau über.

Die Skala des Mikroamperemeters ist in Volum % CO graduiert. Der der Bestimmung besonders angepasste Apparat enthält eine Photozelle und ein mechanisches System, das es ermöglicht, die Körnchen gleichzeitig der Einwirkung von Gas und Licht auszusetzen.

Man kann Konzentrationen zwischen 1 und 0.001% bestimmen, mit einer Genauigkeit von ungefähr 10%.

Die Dauer einer Messung kann auf eine Minute zurückgebracht werden.

REFERENCES

[1] C. K. Drinker, Carbon Monoxide Asphyxia, Oxford University Press, London 1938.

[2] R. D. Polis, L. B. Berger, and H. H. Schrenck, Bureau of Mines Report of Investigation 3785, November 1944.

[3] M. Shepherd, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 19 (1947) 77.

[4] Scott's *Standard Methods of Chemical Analysis*, Edited by N. H. Furman, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 2nd., page 724.

[5] H. T. Brown and J. C. W. Fraser, *J. Am. Ch. Soc.*, 64 (1942) 2917.

[6] Inorganic Syntheses, Vol. I. H. S. Booth, Editor, McGraw-Hill, New York 1939, page 127.

Received December 11th, 1947

SIMPLE THERMOMETRIC APPARATUS FOR THE ESTIMATION OF CARBON MONOXIDE IN AIR*

by

CHARLES H. LINDSLEY** AND JOHN H. YOE

Cobb Chemical Laboratory, University of Virginia, Charlottesville, Va. (U.S.A.)

Several types of apparatus have been developed for determining the amount of carbon monoxide in air. Most of these depend upon measurement of the heat liberated in the quantitative oxidation of the carbon monoxide (68000 calories per mole). LAMB AND LARSON[3] used a glowing platinum wire and platinised platinum at 275° to 300° C to effect complete oxidation; the wire formed one branch of a Wheatstone bridge circuit, and was used to measure the rise in temperature. The discovery of Hopcalite during World War I greatly simplified the problem, for this catalyst (a mixture of certain metallic oxides) brings about the quantitative oxidation of carbon monoxide at room temperature even at high rates of gas flow (space velocities of 50000 to 70000 liters per liter of catalyst per hour are permissible). Hopcalite and thermometers have been used for many years to indicate carbon monoxide concentration for control purposes and various devices have been developed. The Bureau of Mines developed an instrument for continuous recording[1], and the Mine Safety Appliances Company of Pittsburgh has put several types on the market. In these instruments the oxidation of the carbon monoxide causes a rise in temperature dependent upon the concentration, and the temperature increase is measured by thermocouples. Resistance thermometers have also been used.

APPARATUS

The purpose of this investigation was to develop a simple and inexpensive apparatus which could be easily carried around and quickly used to estimate concentrations of carbon monoxide to within ± 0.005 % over the range 0.01 to 0.1 %.

Estimates indicated that for such concentrations a rise in temperature large enough to be observed with a thermometer could be expected, provided the heat

---

[*] Based on work done for the Office of Scientific Research and Development under Contract No. OEMsr-139 with the Rector and Visitors of the University of Virginia.

[**] Present address, Institute of Textile Technology, Charlottesville, Va.

References p. 132.

capacity of the apparatus was kept low. After some preliminary trials, the apparatus shown schematically in Fig. 1 was designed. A number of these were built and were found to meet the requirements. A single mercury thermometer of special design was employed.

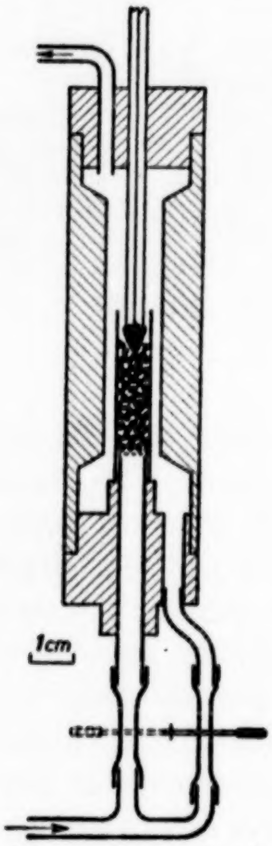


Fig. 1. Diagram of carbon monoxide apparatus

The principal parts of the apparatus are made of Catalin, a phenolic plastic of high insulating value, machined from rods 30 mm in diameter. A tightly fitting glass tube (9 mm in outside diameter) passes through the center of the base, projecting at the bottom enough to connect a rubber tube and at the top 5 or 6 mm. A second tube is sealed into the base at the side as shown. To these two tubes is connected a three-way stopcock, or (as indicated in the sketch) a gas-intake tube with two openings. The rubber connecting tubes can be alternately opened and closed by some simple means (a single-pole, double-throw knife switch has been found very convenient for pinching shut either tube), thus permitting the incoming air to pass either through the outer annular space or up through the catalyst bed and over the thermometer bulb.

Over the upper end of the central tube in the base is cemented a cylinder of thin copper sheet (0.008 inch), about 4 cm high with a disk of fine brass or copper screen (60-mesh) near the bottom to retain the catalyst.

The middle section is about 10 cm long, bored as shown with about 2-mm clearance around the copper tube. The cap holds the thermometer in place, and also carries a glass outlet tube which is kept closed except when the apparatus is being used. The base and cap fit tightly enough into the middle section to prevent leakage of air in or out of the apparatus (at the small pressure difference used), but can be easily removed. Rubber stoppers might be used instead, or these parts might be threaded.

Any thermometer graduated to 0.2° or 0.1° C may be used, but the smaller the bulb the better. Best results were obtained with thermometers specially designed for this use and made by the Accuracy Scientific Instrument Company of Philadelphia. These thermometers have a pear-shaped bulb, affording greater surface and better contact between it and the gas stream than conventional cylindrical bulbs.

A drying-tube must be used to dry the entering air, because Hopcalite is quickly deactivated by moisture. Any desiccant in a conventional tube may be used; calcium chloride with a layer of indicating Drierite has been found convenient. The drying-tube should be supported vertically, with the gas entering at the bottom and leaving at the top.

The air to be tested should be drawn through at a rate of about 1.5 liters per

References p. 132.

minute, and a simple flowmeter may be used to check the rate. Either suction or pressure may be used. When the gas tested is contained in a sampling-bottle, it is convenient to transfer it by displacement with water. When the surrounding air is tested, gentle suction is more convenient to apply.

CATALYST

Hopcalite is a mixture of oxides of manganese and copper in granular form[2, 4, 5]. The material used throughout this study was the "instrument grade", 14 to 20-mesh, prepared by the Mine Safety Appliances Company. The amount used (1 gram) in the apparatus is not critical. With too little catalyst, however, all the carbon monoxide may not be oxidised; with too much, heat is lost in raising the temperature of the catalyst.

Hopcalite is poisoned by moisture, and the incoming air must be well dried. With calcium chloride as desiccant, enough water vapor escapes to cause slow deterioration, and the catalyst should be changed after about twenty tests or every day. For the most exact determinations, especially at low concentrations, fresh catalyst should be used.

Hopcalite is also poisoned by sulphide gases, and if these are suspected in the air to be tested, a tube of activated charcoal should be used to purify the air. Below 50° C hydrogen is not appreciably oxidised on Hopcalite, and methane and the other saturated hydrocarbons require temperatures well above 130° C; hence these gases will not lead to false results by contributing to the thermal effect. Most of the easily oxidizable gases may be removed by activated charcoal, so a properly protected instrument can be used, for example, to determine carbon monoxide in air contaminated with exhaust fumes.

GAS MIXTURES

Carbon monoxide used in these experiments was prepared in the usual way from formic and sulphuric acids. Chemical analyses indicated that it was at least 98 % pure. The gas was stored in glass over water. The mixtures used in calibrating and testing the apparatus were made up by careful dilution with air. The mixtures also were kept in glass over water, and were delivered by displacement by water. In a few instances, known amounts of carbon monoxide were released in a sealed room of known volume to give various concentrations, and after thorough mixing with a fan the air was analysed directly, without initial sampling.

PROCEDURE

First make sure that the desiccant in the drying-tube is in good condition,and if necessary add a charcoal tube to purify the air. Place 1 gram of Hopcalite in

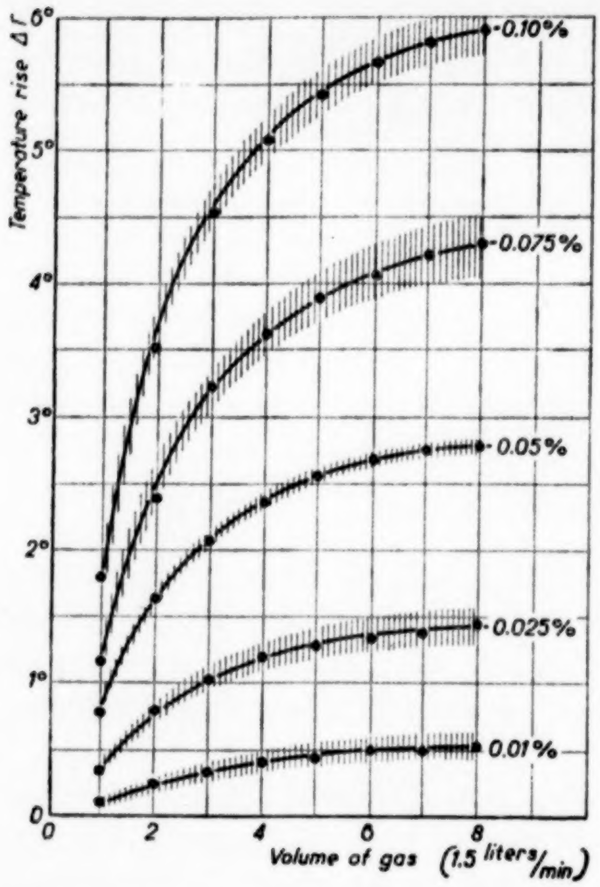


Fig. 2. Curves showing rise in temperature product by oxidation of carbon monoxide in various concentrations in air over Hopcalite

the copper tube, and close the apparatus tightly. Draw several liters of air through the side-tube and around the catalyst tube to make sure it is at the same temperature as the air; when the temperature does not change by more than 0.2° in about 3 minutes, thermal equilibrium may be assumed. Note the temperature on the thermometer. Switch the air stream to pass up through the catalyst, and when 4 liters have passed read the temperature again. From the rise in temperature estimate the concentration of carbon monoxide present, using a chart similar to Fig. 2, prepared with known concentrations of the gas.

In order to prepare the apparatus for another test, the initial temperature must be restored. To bring this about, again draw air around the outside of the catalyst tube. When high concentrations, with resulting temperature rises of several degrees, have been used, this cooling may require 15 or 20 minutes. If air free of carbon monoxide is available, this cooling period is shortened by passing the air through the catalyst bed. After large temperature rises it may not be necessary to cool completely back to the starting temperature; as soon as the temperature remains constant to within 0.2° for 3 minutes, another test may be made. At the low concentrations small variations in the initial temperature are much more important than at high concentrations.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows the relation between temperature rise and volume of gas passing through the instrument for several concentrations of carbon monoxide. The width of the shaded areas about each curve indicates the average scattering of the several values obtained for each concentration. The data for 4 liters were plotted on a concentration-temperature graph, and a linear relation was found. A tempeature rise of 0.5° corresponds to 0.01 % of carbon monoxide. From a consideration of Fig. 2 it is seen that at low concentrations, the value may be estimated to within a few thousandths per cent. At the higher end of the range, the uncertainty is about 0.01%.

References p. 132.

Fig. 2 also shows why the readings were taken after 4 liters. Below that amount there is not so great a spread among different concentrations, while above it the curves flatten out and nothing further is gained. Obviously, with a known rate of gas flow, a time scale could be used in place of a volume scale.

A few determinations were made with concentrations of carbon monoxide up to 1.0 %. The linear relation was still found to hold, and may be expressed approximately by the equation

$$\% \text{ CO} = (\text{temperature rise for 4 liters})/50$$

A number of factors which might affect the rise in temperature resulting from the combustion of carbon monoxide have been studied. The rate of gas flow has been varied between 0.5 and 3.0 liters per minute. At the lowest rates heat is generated too slowly to permit maximum temperature increases, while at the highest rates there is danger of blowing the catalyst out of the copper tube. Furthermore the maximum temperature reached for a given concentration does not increase appreciably with faster flows, as is pointed out below, and there is increasing probability of incomplete oxidation. With rates of flow between 1 and 2 liters per minute, the maximum temperature is quickly reached, and variation in the rate has little effect. For these reasons a rate of 1.5 liters per minute was adopted.

The temperature rise levels off rather quickly, particularly at the higher concentrations; Fig. 2 shows only the beginning of the leveling off. This indicates equilibrium between heat evolved and heat lost. A rough calculation may be made of the greatest temperature rise that could be expected for a given concentration of carbon monoxide. (At equilibrium the heat capacity of the apparatus need not be known since its temperature is no longer changing; all heat generated is used to heat the gas itself, aside from small losses through the insulation). The maximum rise to be expected is approximately 1° C for each 0.01 % of carbon monoxide. Average values observed for 0.01 and 0.1 % are 0.5° and 6°.

The above considerations suggest why the rate of gas flow has so little effect on the temperature. The heat capacity of the gas itself is high in comparison with that of the portion of the apparatus that is heated (the catalyst, copper tube, and the thermometer bulb, which are all kept as small as possible). Hence increasing the amount and rate of gas flow, after a certain point, increases in nearly the same proportion the amount of heat required to raise the temperature of the incoming gas to the temperature already attained above the catalyst, and no further increase takes place.

The authors desire to thank JAMES W. COLE and JASON M. SALSBURY for their comments and suggestions during the development of this apparatus.

SUMMARY

A simple, inexpensive apparatus is described for estimating the amount of carbon monoxide in air over a range of concentration from 0.01 to 0.1% or higher, with an accuracy of 0.005 to 0.01%. The carbon monoxide is oxidised by passing through a layer of Hopcalite catalyst at room temperature, and the rise in temperature of the air stream due to the heat of combustion is measured with a thermometer. About 60% of the theoretically possible temperature rise is actually observed with the apparatus. By means of a calibration chart, the concentration of carbon monoxide present is read as a function of the temperature increase.

RÉSUMÉ

Un appareil simple et peu coûteux est décrit pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air. Ce procédé permet de doser de 0.01 à 0.1% de CO, ou plus avec une précision de 0.005 à 0.01%.

L'oxyde de carbone est oxydé en passant à travers une couche d'hopcalite (catalyseur) à la température ordinaire. L'élévation de température du courant gazeux due à la chaleur de combustion est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

Environ le 60% de l'élévation de température, théoriquement possible, est observé avec cet appareil actuellement. Au moyen d'un diagramme gradué, on peut lire la concentration en oxyde de carbone présent, en fonction de l'élévation de température.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein einfacher, nicht kostbarer Apparat zur Kohlenmonoxydbestimmung in Luft in einem Konzentrationsbereich von 0.01 bis 0.1% und höher, mit einer Genauigkeit von 0.005 bis 0.01%, wird beschrieben. Das Kohlenmonoxyd wird bei Zimmertemperatur durch eine "Hopcalite"-katalysatorschicht geleitet und dadurch oxydiert; die durch die Verbrennungswärme verursachte Zunahme der Temperatur des Luftstroms wird mit einem Thermometer gemessen. Ungefähr 60% des theoretisch möglichen Temperaturanstiegs wird tatsächlich mit dem Apparat wahrgenommen. Mit Hilfe einer Kalibrierungskurve wird die Konzentration des vorhandenen Kohlenmonoxyds als Funktion des Temperaturanstiegs abgelesen.

REFERENCES

[1] S. H. Katz, D. A. Reynolds, H. W. Frevert, and J. J. Bloomfield, *Bur. Mines, Tech. Paper*, No. 355 (1926).

[2] A. B. Lamb, C. W. Bray, and J. C. W. Frazer, *Ind. Eng. Ch.*, 12 (1920) 213.

[3] A. B. Lamb and A. T. Larson, *J. Am. Ch. Soc.*, 41 (1919) 1908.

[4] A. B. Lamb and W. E. Vail, *ibid.*, 47 (1925) 123.

[5] E. C. Pitzer and J. C. W. Frazer, *J. Phys. Ch.*, 45 (1941) 761.

Received December 24th, 1947

STUDIES ON THE REACTION OF p-ACID FUCHSIN WITH AURIC CHLORIDE AND PALLADOUS CHLORIDE

by

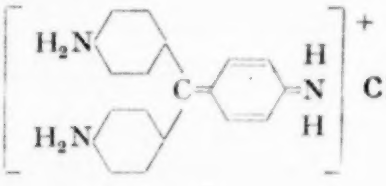
PHILIP W. WEST*

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brazil)

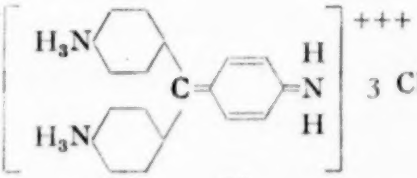
In a recent publication by WEST and AMIS[1] a new reaction between the triphenylmethane dye para acid fuchsin and palladous chloride was described and a similar reaction between the dye and auric chloride was noted. In both cases, brown precipitates were formed. The product of the palladous reaction was found to have the general formula of $3\,PdCl_2 \cdot 2\,(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ as determined by isolation and analysis. The reaction was also studied spectrophotometrically and the spectrophotometric titration curve indicated that the mole ratio of palladous chloride reacting with para fuchsin was 3 : 2, corresponding to the above formula. The palladous reaction was found to be a very sensitive and selective one and was therefore recommended for analytical purposes. Since the gold reaction was not so sensitive no investigations were made to adapt it to analytical uses.

Considering the fact that modern researches for analytical methods are not limited to the descriptions of procedures, but always are intent to clear up the chemism of the reactions in question, it seems of interest to propose a coordination formula for the above mentioned Pd-salt and to ascertain the composition and constitution of the gold compound with fuchsin.

An orientation to the problem in question was given by the fact that the dye, para fuchsin, is not only a mono-acid base as shown by the mono-hydrochloride formula, I, but may also add two more equivalents of acid to the remaining amino groups to form the tri-hydrochloride, II.



I



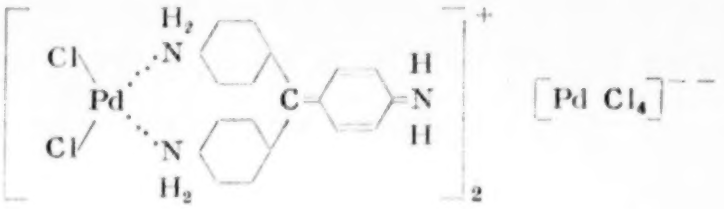
II

Formula II shows that the molecule of para fuchsin exhibits three points of possible coordination in the three nitrogen atoms. Since it is known that one molecule of palladous chloride can be ligated by coordination with two molecules of ammonia or two molecules of organic amines, and it is also known that organic amines form salts with H_2PdCl_4, the following formulas III and IV are possible:

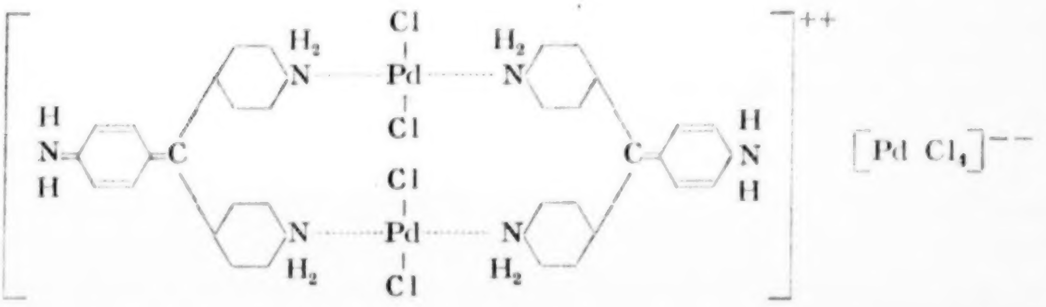
---

* On sabbatical leave from the Coates Chemical Laboratories of Louisiana State University.

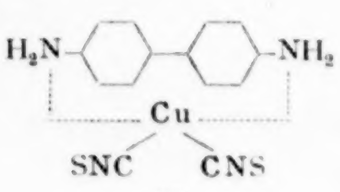
III



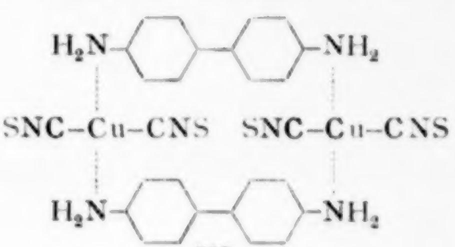
IV



Obviously the above coordination formulas correspond exactly to the composition $3\,PdCl_2.2\,(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ proved by analysis. Against formula III the following two objections can be made: 1) the distance between the two NH_2-groups in the fuchsin-molecule is too great to permit coordination on the same palladium atom; 2) a 12-linked chelate-ring is contrary to the general experience that in chelate-compounds only 5- and 6-linked rings occur. Regarding formula IV, first objection cannot be made. As to the second objection, that also in the cationic part of IV a multi-linked chelate-ring exists, the following is to be noted: Our experiences of 5- and 6-linked chelate rings refer exclusively to chelate compounds with a single central atom. This does not mean, however, that this limitation must apply also to polynuclear complexes. As a matter of fact, in polynuclear complexes we find often not only 4-linked chelate rings (*e.g.*, in basic salts), but also 8-linked rings[2]. In polynuclear complexes the cations of which consist of metal atoms and organic acids, we find frequently multi-linked chelate rings and even an accumulation of these in molecules. These compounds have been exhaustively studied by R. WEINLAND[3]. In this connection reference is made to an interesting class of complex compounds of benzidine (Bzd) with metal salts, detected by SPACU[4]. To this class belongs the compound (Cu Bzd) $(CNS)_2$, which serves for copper-determination[5] and for which the coordination formulas V and VI may be proposed:



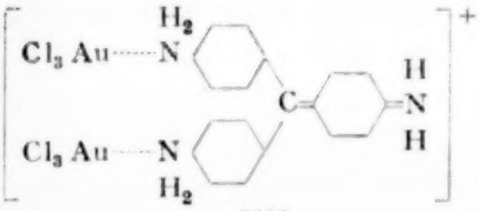
V



VI

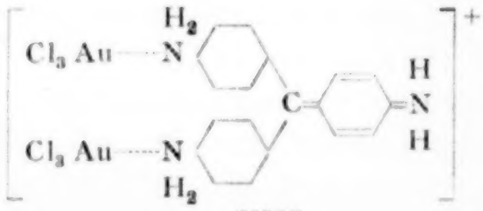
Formula V is subject to the same objection made against formula III of the Pd-complex. Coordination formula VI, however, corresponds to the Pd-compound for which formula VI has been proposed. Until now, no satisfactory coordination formula for the Spacu-compounds has been suggested. We consider formula VI for the copper-benzidine complex as more probable than IV for the palladous-fuchsin complex. Obviously both complexes can be considered bi-nuclear compounds with multi-linked chelate rings[6].

In case the assumed formulation is correct, the existence of similarly constituted complexes of fuchsin and auric chloride are to be expected. In fact it was possible to isolate a compound, $3AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$, for which the coordination formula VII can be assumed. This formula is in agreement with the coordination number four, characteristic of gold. Besides the complex compound VII there was isolated the compound, $2\,AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$, for which the coordination formula VIII should be considered likely.



VII

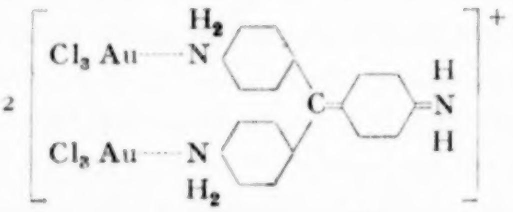
$[Au\,Cl_4]^-$



VIII

Cl^-

A significant point in the above formulation is the coordination of two molecules of gold chloride with the two amino groups of a molecule of fuchsin to form a stable complex cation. The entity of this cation was substantiated experimentally by treating a sample of the di-substituted gold-fuchsin complex (VIII) with dilute palladous chloride solution whereby a compound was formed in which HCl was replaced by $H_2[PdCl_4]$. This is shown by comparing formula (VIII) with the following formula (IX).



$[Pd\,Cl_4]^{--}$

IX

As is shown by the coordination formulas of the fuchsin compounds, IV–IX, complexes are formed in which the primary amine groups of the dye molecule add (coordinate) palladium (or gold) chloride molecules. The imino group on the other end of the para fuchsin molecule coordinates H^+-ions and salts corresponding to the general formulas, $X_2[PdCl_4]$ and $X[AuCl_4]$, are formed, where X represents complex Pd (or Au) — fuchsin cations. Complex compounds of these types have not been isolated previously, and by inspection of their relatively complicated formulas it could be expected that such compounds would be unstable. Actually, they are very stable as shown by the easy precipitation and high purity of the palladous and auric salts under discussion. The stability of the complex auric compound is so great that even hypophosphites fail to reduce it as was shown in the previous paper[1]. It is noteworthy that fuchsin derivatives having methylated amino groups (*e.g.*, malachite green, crystal violet, methyl violet) react also with palladous and auric salts forming precipitates. However, the reactions are less sensitive than with para fuchsin and the products of these reactions have not yet been isolated in pure form.

EXPERIMENTAL

Preparation of the gold-para fuchsin compounds

Auric chloride was precipitated from solution (1.0 %) by addition of a calculated amount of 0.06 % para acid fuchsin (calculated for a reaction ratio of 3 gold chloride to 1 para fuchsin). The precipitation was also made using 40 % excess of gold in one case and 40 % excess para fuchsin in the other. In each instance the product was collected in fritted glass crucibles and dried for six hours at 110° C. In the case where excess gold was present, the product isolated had the appearance of gold plate. Subsequent analysis showed such material to contain as high as 85.3 % gold, indicating that such conditions promote the reduction of the gold salts to metallic gold. In no case could a product having constant composition be isolated when precipitation was performed using an excess of gold.

Analysis of the gold-para fuchsin compounds

Products obtained by mixing auric chloride and para fuchsin at approximate mole ratios of three to one corresponded to compound (VII) as indicated by analysis for gold.

Anal. Calcd for $3\,AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ = % Au, 47.9 Found: % Au, 48.0.

Products isolated from reaction mixtures having 40 % excess para fuchsin were found to have a formula corresponding to (VIII).

Anal. Calcd for $2\,AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ = % Au, 42.4 Found: % Au, 41.7.

Spectrophotometric titration

A spectrophotometric titration was run using the general technic described previously[1]. The transmittancy curves, Fig. 1, were run on 0.023 M. para fuchsin and a mixture containing 0.023 mole of para fuchsin and 0.069 mole auric chloride per liter. The spectrophotometric titration was then made at a wave length setting of 530 mμ which represented the maximum transmittancy difference between solutions of pure para fuchsin and solution mixtures of para fuchsin and auric chloride. All spectrophotometric determinations were made using a Beckman Model DU spectrophotometer and 0.999 cm Corex cells. Where precipitates were present, spectrophotometric measurements were made on centrifugates (10 minutes at approximately 2000 r.p.m.).

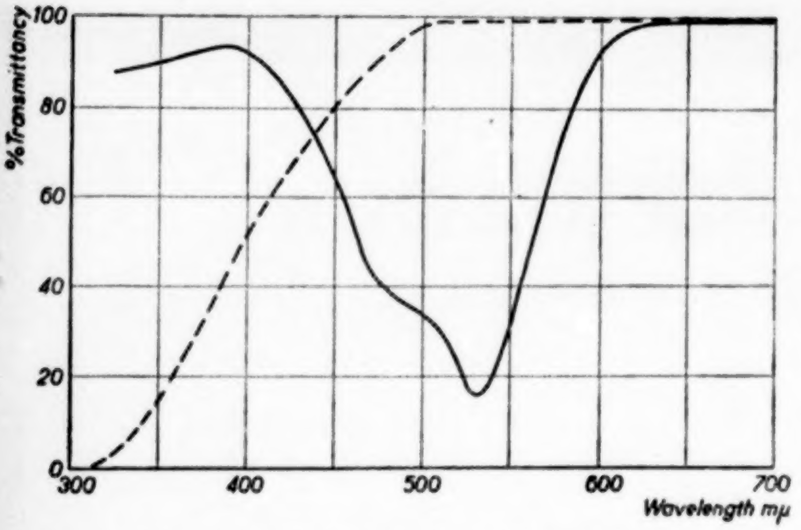


Fig. 1. Transmittancy of para acid fuchsin (solid line) and auric chloride (broken line)

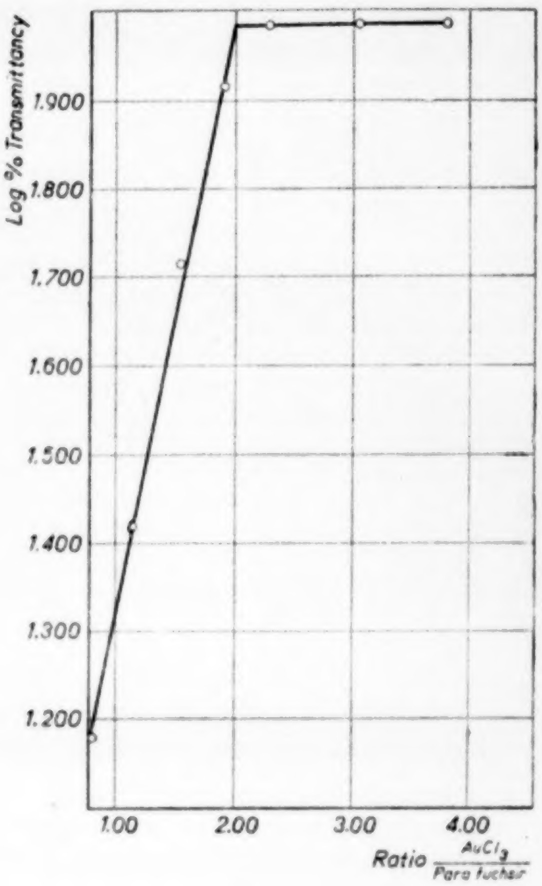


Fig. 2. Relation between transmittancy and ratio auric chloride: para fuchsin

Fig. 2.

The results obtained by titration indicate a reacting ratio of $2AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ (Fig. 2). No evidence was obtained by this method to indicate the formation of the compound $3AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ isolated by precipitation(2).

Preparation and identification of the gold-palladium para fuchsin compound

The auric chloride addition product was precipitated from solution (1.3 %) by addition of an excess of 0.06 % para acid fuchsin so as to obtain the compound of the type VII. This product was then collected by centrifugation, washed with water and then divided into two parts. One portion was kept for reference while the other was treated with dilute palladous chloride (0.002 %). After the precipitate had remained in the palladous chloride solution for 20 minutes it was isolated by centrifugation and washed six times with water. Comparison of the two precipitates was then made spectrographically. The spectrographic examination was made on like amounts of the two precipitates using a large Bausch and Lomb Littrow spectrograph. The samples were arced 90 seconds at 150 volts and 0.3 amperes. A control exposure was run on a mixture of pure auric chloride and palladous chloride having a ratio of Au to Pd of 4 to 1, corresponding to the comparative Au to Pd ratio which should exist in a compound of the type VIII. The spectrograms obtained (Fig. 3) showed that the portion of precipitate treated with the dilute palladous chloride contained palladium and that the ratio of Au to Pd was

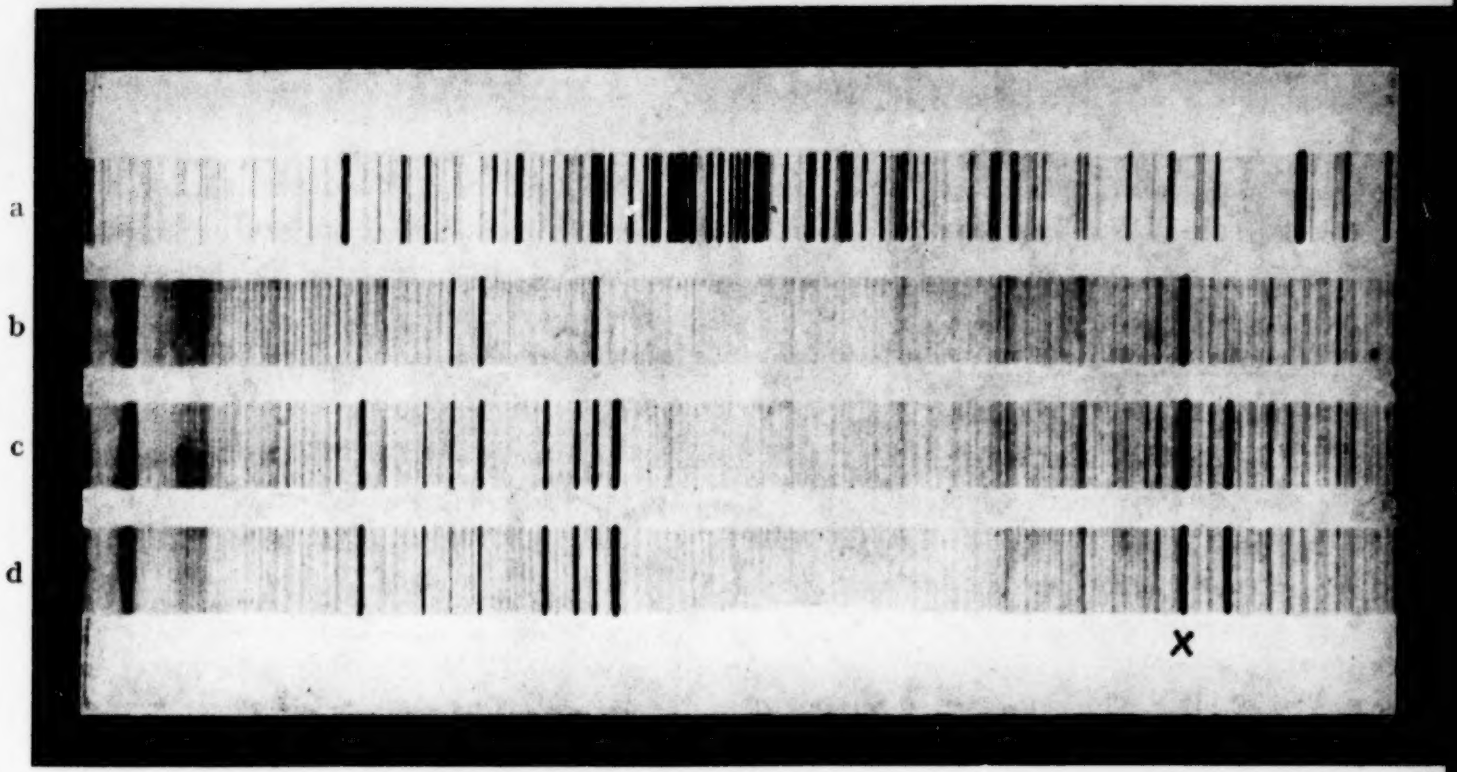


Fig. 3. Spectrograms of (a) iron, (b) gold-para acid fuchsin, (c) gold-palladium-para acid fuchsin, and (d) gold and palladium at a ratio of 4 to 1. The gold line at 3122.8 Å is marked for reference.

approximately 4 to 1 as called for in a compound having a general formula of $4AuCl_3.PdCl_2.2(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)$ corresponding to coordination formula IX.

Acknowledgment

The author wishes to acknowledge his indebtedness to Professor FRITZ FEIGL for helpful suggestion and encouragement leading to the development of the subject matter of this paper. He also wishes to thank Louisiana State University for granting him a sabbatical leave to make this research possible, and wishes to express his appreciation to the Research Council of that university for providing additional funds in support of these studies. The interest and support of Dr MARIO DA SILVA PINTO, Director of the Laboratorio da Produção Mineral is gratefully acknowledged.

SUMMARY

The constitution of the molecular compound $3PdCl_2.(2C_{19}H_{17}N_3.HCl)$, formed by a new selective and sensitive palladium-test, has been investigated and a coordination formula proposed. Analogous compounds formed by gold and para fuchsin were isolated and found to have molecular formulae of $3AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_4.HCl)$ and $2AuCl_3(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$. There exists also a mixed gold-palladium-fuchsin compound $4AuCl_3.2(C_{19}H_{17}N_3.HCl).PdCl_2$ for which

References p. 139.

a coordination formula is given. The new compounds can be considered as bi-nuclear polylinked chelate rings. They correspond to benzidine complex-compounds, found by SPACU, for which a reasonable binuclear formula is proposed.

RÉSUMÉ

La constitution du composé, $3PdCl_2.(2C_{19}H_{17}N_4.HCl)$, obtenu par une nouvelle réaction, sélective et sensible de palladium, a été étudiée. On a proposé une formule de coordination. Des composés analogues formés d'or et de para-fuchsine furent isolés et l'on a constaté qu'ils ont la formule moléculaire $3AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3HCl)$ et $2AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3HCl)$. Il existe aussi un composé contenant or-palladium-fuchsine $4AuCl_3.2(C_{19}H_{17}N_3.HCl).PdCl_2$ auquel correspond une formule de coordination. Les nouveaux composés peuvent être considérés comme formés de chelate bi-nucléaires avec des anneaux à plusieurs chaînons. Ils correspondent aux composés complexes de la benzidine, découverts par SPACU, pour lesquels on a proposé une formule bi-nucléaire.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Konstitution der Molekularverbindung $3PdCl_2.(2C_{19}H_{17}N_3.HCl)$, die bei einem neuen selectiven und empfindlichen Palladium-Nachweis entsteht, wurde untersucht und eine Koordinationsformel vorgeschlagen. Analoge Verbindungen zwischen Gold und Fuchsin von der Zusammensetzung $3AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ und $2AuCl_3.(C_{19}H_{17}N_3.HCl)$ wurden isoliert. Es besteht auch eine gemischte Gold-Palladium-Fuchsin-Verbindung $4AuCl_3.2(C_{19}H_{17}N_3.HCl).PdCl_2$ für die eine Koordinationsformel aufgestellt wird. Die neuen Verbindungen werden als zweikernige Chelat-Verbindungen mit vielgliedrigen Ringen betrachtet. Sie können an die Seite der Benzidinkomplexverbindungen gestellt werden, die früher von SPACU isoliert worden sind.

REFERENCES

[1] P. W. WEST AND E. S. AMIS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 400.

[2] Comp. R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl. Stuttgart 1921, Kap. 21–23.

[3] Comp. R. WEINLAND, *loc. cit.*, p. 391.

[4] G. SPACU, *Ch. Zentr.*, II (1924) 2056.

[5] G. SPACU AND C. MARAROVICI, *Z. anal. Ch.*, 102 (1935) 350.

[6] Without analytical importance, but of high interest with regard to polylinked chelate rings are findings of H. REIHLEN AND A. SAPPER, *Z. anorg. Ch.*, 124 (1922) 275 and 132 (1923) 54, demonstrating the existence of such compounds containing Ni, Zn, Cu, Cd.. and protocatechuic aldehyde.

Received December 17th, 1947

TITRIMÉTRIE DES IONS CÉREUX PAR LE PERMANGANATE

par

G. GOFFART

Laboratoires de Chimie Analytique de l'Université de Liège (Belgique)

INTRODUCTION

La récente mise au point[1] d'un titrage particulièrement pratique des ions manganeux par le permanganate nous a suggéré d'étudier la possibilité d'appliquer un mode opératoire semblable au titrage d'autres ions métalliques. Les caractéristiques essentielles de cette méthode peuvent se résumer comme suit:

I. On opère vers p_H 7 en présence d'une concentration relativement forte en ions pyrophosphoriques; de ce fait la trivalence du manganèse se trouve fortement stabilisée et la plupart des autres métaux sont maintenus en solutions grâce à la formation de complexes pyrophosphoriques.

II. Le terme du titrage est facilement perçu au moyen d'un dispositif électrométrique extrêmement simple dont le principe s'apparente étroitement à la méthode ampèrométrique.

On sait que le cérium possède les valences 3 et 4 et que les composés cériques sont, en solution fortement acide, des oxydants puissants, au point que le potentiel normal du système Ce^{+3}/Ce^{+4} peut être supérieur à celui du permanganate. Néanmoins, nous avons constaté que, dans les conditions adoptées pour le titrage du manganèse, les sels céreux se laissent oxyder quantitativement par le permanganate; ceci s'interprète aisément par le fait que le cérium tétravalent se trouve ici engagé dans un complexe pyrophosphorique très stable.

Nous pensons que, par sa simplicité d'exécution, la méthode de titrage des sels céreux que nous proposons ici peut présenter un réel intérêt pratique; en tout cas, elle se laisse avantageusement comparer aux méthodes décrites jusqu'ici.

REVUE SOMMAIRE DES MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES DE DOSAGE DU CÉRIUM

Le plus souvent le cérium est tout d'abord porté intégralement à la valence 4 au moyen d'un oxydant approprié: le persulfate d'ammonium en présence d'ions Ag^{+1} comme catalyseur, semble particulièrement convenir[2]. La solution cérique ainsi obtenue peut alors être titrée par différents réducteurs, notamment l'eau oxygénée, le sel de Mohr, le ferrocyanure de potassium, l'oxalate de sodium, l'acide arsénieux, l'iodure de potassium ou le nitrite de sodium[3].

---

[1] G. Goffart, G. Michel et Th. Pitance, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 393.

[2] H. H. Willard et P. Young, *J. Am. Ch. Soc.* 50 (1928) 1380.

Mais puisque le cérium se trouve couramment en solution à la valence 3, il est plus immédiat de chercher à le titrer directement sous cette forme. Plusieurs méthodes appliquant ce principe ont déjà été proposées; la plupart tirent parti du fait qu'en milieu neutre ou alcalin, le potentiel du système Ce^{+3}/Ce^{+4} est fortement abaissé grâce à la très faible solubilité de l'hydroxyde de cérium.

D'après MEYER ET SCHWEITZER[4], on laisse couler la solution céreuse dans une solution alcaline de $KMnO_4$, en vue d'éviter la participation de l'oxygène de l'air à l'oxydation. Le terme du titrage se perçoit par décoloration de la solution surnageant le précipité de $CeO_2 + MnO_2$.

WEISS ET SIEGER[5] par contre titrent par $KMnO_4$ la solution céreuse, en tampon acétique de p_H 8; la marche de la réaction est suivie par potentiométrie.

Mentionnons enfin la méthode de TOMIČEK[6] qui titre le sel céreux, en présence d'un excès de carbonate alcalin, par $K_3[Fe(CN)_6]$. Les ions Ce^{+3} aussi bien que Ce^{+4} forment des complexes avec les ions CO_3^{-2}, ce qui évite l'apparition d'un précipité. Le saut de potentiel est très net, mais la nécessité d'exclure l'oxygène de l'air complique fortement la manipulation.

TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DES IONS CÉREUX EN MILIEU PYROPHOSPHORIQUE

Nous avons tout d'abord entrepris l'étude potentiométrique de la réaction:

$$4\,Ce^{+3} + MnO_4^{-1} + 15\,H_2P_2O_7^{-2} + 8\,H^{+1} \longrightarrow$$
$$4\,[Ce(H_2P_2O_7)_3]^{-2} + [Mn(H_2P_2O_7)_3]^{-3} + 4\,H_2O$$

Pour ce faire, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Environ 200 ml de solution saturée ($\sim$ 0.3 M) de pyrophosphate de sodium sont amenés au p_H désiré par addition d'un peu d'acide chlorhydrique (ce qui est facile puisque le milieu est fortement tamponné), puis on ajoute 25 ml, mesurés à la pipette, d'une solution de nitrate de cérium (III) contenant un peu plus de 150 mg de ce métal; on titre enfin au permanganate environ 0.02 M en suivant l'évolution de la différence de potentiel existant entre un fil de platine poli et une électrode de référence au calomel, plongeant tous deux dans la solution.

Les courbes de la Figure 1 résument les résultats obtenus; on y voit notamment l'influence très nette du p_H sur le potentiel d'oxydoréduction tout au long du titrage. Nous nous sommes limités à un domaine de p_H sensiblement compris entre 6 et 8 parce que nous avons constaté que, de part et d'autre de ces valeurs, il devient de plus en plus difficile d'effectuer un titrage convenable:

---

[3] R. FRÉSENIUS ET G. JANDER, Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil, Band III, Springer-Verlag, Berlin 1942.

[4] R. J. MEYER ET A. SCHWEITZER, *Z. anorg. Ch.* 54 (1907) 104.

[5] L. WEISS ET H. SIEGER, *Z. anal. Ch.*, 113 (1938) 305

[6] O. TOMIČEK, *Rec. trav. Chim.*, 44 (1925) 410.

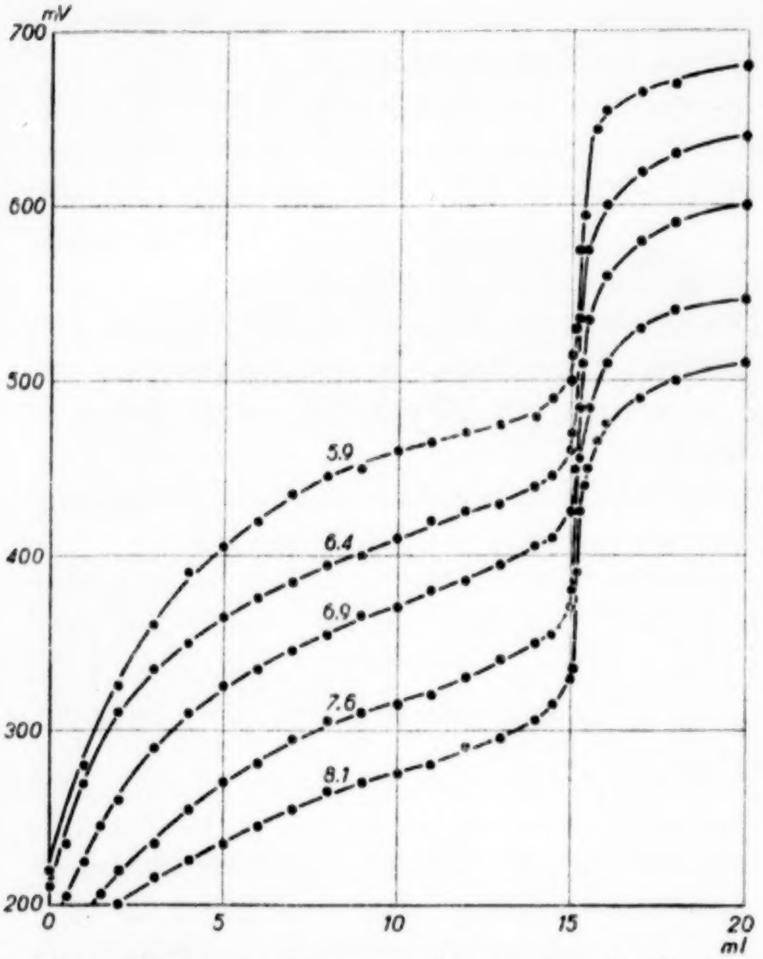


Fig. 1. Influence du p_H sur les courbes de titrage potentiométrique des ions céreux par le permanganate en milieu pyrophosphorique (électrode de référence au calomel, KCl sat.).

a. Un peu en-dessous de p_H 6, on commence à être fortement gêné par la lenteur de la réaction; ce qui se constate déjà très nettement par la persistance de la couleur du permanganate n'ayant pas encore réagi.

b. Quelque peu au-delà de p_H 8 par contre, la réaction n'est plus quantitative en ce sens qu'apparaît l'oxydation $Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+4}$, d'autant plus rapide que le p_H est plus élevé. Le terme présumé une fois dépassé, le potentiel tend constamment à descendre au cours du temps.

Le saut de potentiel n'est jamais très grand (15 à 25 mV pour 0.05 ml de permanganate au maximum) et s'étend sur près de 0.25 ml, de sorte que la localisation du point équivalent n'est pas très précise.

Il arrive, surtout si le p_H est inférieur à 7, que la solution reste trouble après addition du sel céreux; cela ne gêne en rien, car ce précipité (sans doute du pyrophosphate de cérium (III)), disparaît peu à peu au cours du titrage.

Bien que le complexe manganique ne colore que peu la solution, vu sa faible concentration, il est impossible de percevoir nettement le terme par la teinte que l'excès de permanganate communique au liquide.

TITRAGE AMPÈROMÉTRIQUE DES IONS CÉREUX EN MILIEU PYROPHOSPHORIQUE

Nous avons repris pour le titrage des ions céreux le dispositif électrométrique qui nous avait donné satisfaction dans le cas des ions manganeux: une électrode indicatrice en platine et une électrode de référence en argent recouvert de AgCl, réunies par l'intermédiaire d'une résistance d'un millier d'ohms. On mesure au cours du titrage *l'intensité* débitée ou bien, ce qui évidemment est équivalent, la chute ohmique du *potentiel* dans la résistance dont la valeur est par ailleurs connue.

La Figure 2 fournit un exemple typique d'une courbe de titrage ampèrométrique obtenue de cette façon. On voit que l'intensité croît linéairement en fonction du volume de réactif, tant avant qu'après le point équivalent, qui est nettement mis en évidence par le point de rencontre des deux droites. A titre de comparaison, nous avons porté sur le même graphique une courbe de titrage potentiométrique obtenue, dans des conditions identiques, à part la supression de la résistance.

Même avant d'atteindre le terme, il passe un courant de plusieurs microampères, alors que lors du titrage des ions manganeux nous n'avions observé qu'un courant d'une fraction de μ A. Ceci s'explique, comme nous l'avons d'ailleurs vérifié directement, par une faible action dépolarisante des ions cériques, engagés dans un complexe pyrophosphorique. Cette action est proportionnelle à la concentration en ions cériques et d'autant plus marquée que le p_H est plus petit; la courbe reproduite ici se rapporte à un p_H voisin de 6, ce qui constitue donc, peut-on dire, le cas le plus défavorable.

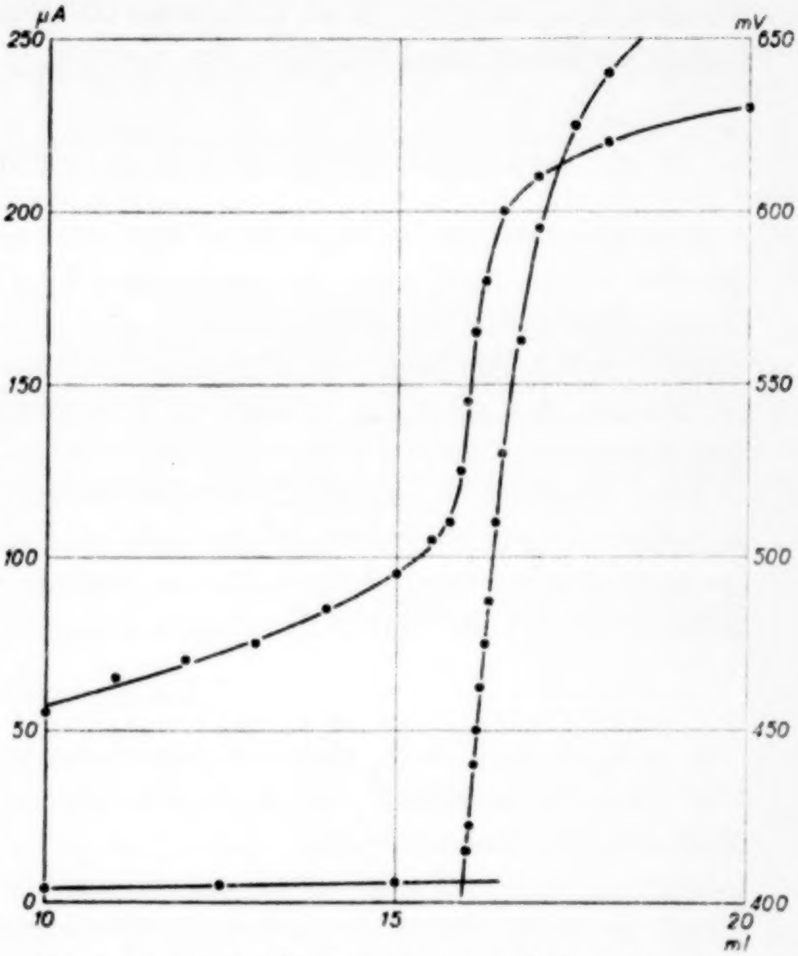


Fig. 2. Courbe 1: Titrage ampèrométrique à p_H 6, les électrodes Pt-Ag étant réunies par une résistance de 1 000 ω (L'échelle des intensités est à gauche de la figure).

Courbe 2: Titrage potentiométrique effectué dans les mêmes conditions, la résistance étant simplement supprimée. (L'échelle des potentiels est reportée à droite).

Nous nous sommes demandés s'il était encore possible, comme dans le cas du manganèse, de percevoir immédiatement le terme au moyen d'un galvanomètre sans devoir recourir à une interpolation graphique. Le galvanomètre LEEDS et NORTHRUP 2320 d à graduation bilatérale, que nous avions déja utilisé, couvre un domaine de ± 6 μ A, mais il est possible d'y lire jusqu'à 10 μ A en décalant le zéro. En conséquence, cet appareil (qui a précisement une résistance de 1 000 ω) convient encore parfaitement pour le titrage d'au moins 150 mg de cérium, à un p_H compris entre 7 et 8: la position d'équilibre de l'aiguille se déplace lentement et régulièrement pendant tout le titrage et lorsque le terme est atteint par addition d'une dernière goutte, elle dévie plus fortement et reste collée à l'extrémité de l'échelle.

Il faut toutefois tenir compte, ce qui n'est qu'un léger inconvenient, de ce que la réaction devient très lente tout à la fin du titrage: on n'est assuré d'avoir réellement atteint le terme que si l'aiguille reste totalement déviée au moins une minute. Bien entendu, il est indispensable de maintenir constamment une agitation très vive et aussi régulière que possible.

VÉRIFICATION DE L'EXACTITUDE DE LA MÉTHODE

Bien que l'excellente reproductibilité des résultats et la concordance entre les titrages potentiométrique et ampèrométrique semblent déjà prouver suffisament l'exactitude de la méthode que nous proposons, nous avons jugé préférable de vérifier ce fait par une voie détournée. Il suffit pour cela de comparer le rapport en volume des solutions céreuse et permanganique au moyen d'une méthode déjà éprouvée.

Nous avons donc oxydé un volume connu de solution de cérium (III) par le persulfate d'ammonium en milieu sulfurique en présence d'ions Ag^{+1}, puis réduit les ions cériques ainsi obtenus par un volume déterminé d'une solution de sel de Mohr et enfin titré l'excès de ce dernier par le permanganate. L'expression

$$5/4\ (n - n')$$

n: volume de $KMnO_4$ employé pour titrer le sel de Mohr;

n': volume de $KMnO_4$ employé pour titrer l'excès de sel de Mohr n'ayant pas réagi avec les ions cériques;

fournit alors le volume de permanganate théoriquement requis pour le titrage direct des ions céreux en milieu pyrophosphorique. Nous avons obtenu chaque fois une concordance parfaitement compatible avec les erreurs volumétriques commises au cours des trois titrages nécessaires à la comparaison.

CONCLUSIONS

Les ions manganeux mis à part, il n'y a pratiquement pas d'ions gênants à séparer pour doser le cérium par la méthode que nous proposons. Nous recommandons de préférence le titrage ampèrométrique effectué vers p_H 7–8 qui, surtout sous sa forme simplifiée, est plus rapide et de toute façon un peu plus précis que le titrage potentiométrique.

Nous nous faisons un vif plaisir de remercier ici Monsieur le Professeur LECLERC de l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

RÉSUMÉ

On décrit un procédé de titrage direct des ions céreux par le permanganate en milieu sensiblement neutre en présence d'ions pyrophosphoriques.

La réaction a été étudiée par potentiométrie et par ampèrométrie. Cette dernière méthode donne les meilleurs résultats et peut être appliquée sous une forme particulièrement simple et pratique.

Le manganèse est en fait le seul élément gênant.

SUMMARY

A direct titration method of cerous ions by means of permanganate in a nearly neutral pyrophosphate solution is described.

The reaction has been studied both potentiometrically and amperometrically. The latter method yields the best results and permits the use of a particularly simple and practical device.

The only interfering element is in fact manganese.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein massanalytisches Bestimmungsverfahren der Cer (III)-ionen beschrieben wonach sie in deutlich neutrales, pyrophosphathaltiges Medium mit Permanganatlösung titriert werden.

Der Reaktionsverlauf wird potentiometrisch sowie amperometrisch beobachtet und es wird festgestellt, dass diese letzte Methode durch grössere Empfindlichkeit und einfachere Durchführung sich insbesondere empfiehlt.

Nur Mangan wirkt wirklich störend.

Reçu le 5 janvier 1948

THE ANILIC ACID NUMBER, AN ANALYTICAL INDEX FOR TESTING DIBASIC ACID ANHYDRIDES

by

C. P. A. KAPPELMEIER

in collaboration with

MISS W. R. VAN GOOR

Analytical Laboratory of Sikkens' Varnish Works, Sassenheim (Netherlands)

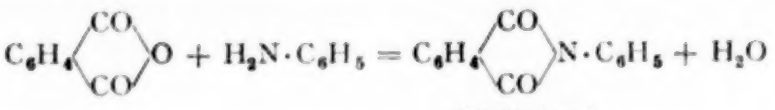
Anhydrides of dibasic acids in late years acquired great importance as raw materials for the preparation of synthetic resins and other plastic or plasticising substances, and as a result there is now a most pressing need for a reliable and, if possible, simple method of testing these acid anhydrides, particularly in view of their being mixed with the corresponding free acids.

Among the representatives of this group which are of greatest value for practical purposes may be mentioned phthalic anhydride and its derivatives, as well as maleic anhydride and a series of products obtained by adding maleic anhydride to unsaturated organic compounds, either according to the principle of the diene synthesis (DIELS-ALDER reaction) or by substitutional addition.

The method largely employed in analytical chemistry of plastics, according to the traditional analysis of fats and consisting in titrating the substance in alcoholic solution with potassium hydroxide, cannot be used for determining the complete acid number (or to be more correct, saponification number) of dibasic acid anhydrides, because the latter immediately react with these alcohols to form semi-esters. Besides, with such titrations we have often found the change-over poorly defined and the end point difficult to establish, presumably because the resulting semi-esters easily saponify. There is also the fact, at any rate according to our own experience, that the conversion of dibasic acid anhydrides to semi-esters is by no means always quantitatively complete, so that when titrating in ethanol one should not expect that exactly one half of the value corresponding to the amount of anhydride present will be titrated in every case.

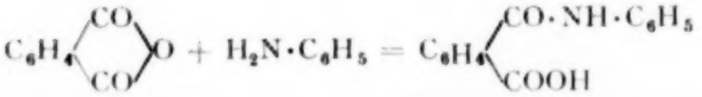
In a publication entitled *The esterification rate of dibasic acid anhydrides with primary alcohols at room temperature*, SIEGEL AND MORAN[1] recently recommended the reaction between alcohols and anhydrides of dibasic acids, especially phthalic and maleic anhydride, as a basis for the analytical determination of these anhydrides in mixtures with the corresponding free acids. Without enlarging here upon the merits of this method of analysis, we would mention that for the reasons explained above we ourselves experienced a host of difficulties in our efforts to obtain reliable results on the same principle when analysing various dibasic acid anhydrides. We therefore sought a better method, which we believe we have found on the following basis.

It is a well-known fact that phthalic anhydride and other anhydrides of dibasic acids may, according to the experimental conditions, react with aniline to form either an anil or an anilic acid, thus:



$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + H_2N\cdot C_6H_5 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

s-Phthalanil



$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + H_2N\cdot C_6H_5 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \atop COOH}\right.$$

Phthalanilic acid

Which of these reactions (condensation or addition) will take place depends largely upon the solvent in which the components are brought together. In all the cases we have examined, aniline in acetone is added quantitatively to the dibasic acid anhydride to form the corresponding anilic acid.

The titration of this acid is effected without difficulty even in the presence of an excess of aniline. We consider this a better method than the titration of semi-esters because the conversion of the anhydrides to the corresponding anilic acids takes place quantitatively under conditions which we have worked out in detail, after which, when titrating the anilic acids, the end point is characterized by a sharply defined easily observable change-over. In this way, of course, only one of the two carboxyl groups on which the dibasic acid anhydrides are based undergoes titration; the other is neutralised as an anilide. The index found in this way is referred to as the *anilic acid number*. We consider that this constant may be a useful criterion for testing the raw materials mentioned.

Chemically pure dibasic acid anhydrides will yield the theoretical values for the anilic acid number. But if a dibasic acid anhydride contains as an impurity free dibasic acid (or other carboxylic acids), higher values will be found for the anilic acid number. Under the conditions given these impurities invariably react with aniline to form a salt, which has no influence, however, upon the results of titration.

When we know for certain that we are only dealing with a mixture of an anhydride and its free dibasic acid, the content of these two components can easily be determined from the difference between the calculated and the titrated value of the anilic acid number. This applies to such mixtures in all proportions.

After we had found out this method and successfully applied it for some time, we discovered that the reaction between acetic anhydride and aniline was utilized by MENSCHUTKIN AND WASSILIEF[2] more than half a century ago for the titration of mixtures of acetic acid and its anhydride in an aqueous solution of aniline. In this case there is of course no question of forming an anilic acid and the conditions are quite different from those obtained with the method worked out by us. The latter will, however, serve equally well for the testing of acetic anhydride.

EXPERIMENTAL DATA

Determination of the "Anilic Acid Number"

An amount of 0.5 to 1 g of the substance is accurately weighed out and dissolved in approximately 5 ml of pure acetone, whereupon about 5 ml of pure aniline is added. In the case of dibasic acid anhydrides with a considerably greater molecular weight than phthalic anhydride, maleic anhydride, etc., a proportionately larger weight of substance should be taken.

Sometimes a crystalline precipitate of the anilic acid is at once produced, as for instance with tetrachloro-phthalic anhydride and often also with maleic anhydride. This does not, however, interfere with the determination of the anilic acid number.

With the low-molecular acid anhydrides mentioned the addition of aniline gives a spontaneous and quantitative result. After all the components have been well mixed, titration is at once effected with 0.5 *N*-alcoholic potassium hydroxide on phenolphthalein, the "anilic acid number" being calculated in the same way as normal acid numbers.

In the case of acid anhydrides with an appreciably higher molecular weight, e.g., the products obtained by the addition of maleic anhydride to drying oils, the mixture is first boiled for half an hour under reflux and, having been cooled down, is titrated at room temperature.

It goes without saying that for all these determinations the acetone and aniline should be chemically pure and perfectly neutral on phenolphtalein.

Proof analyses	Anilic acid number		
	Calculated values	Found values (determinations in duplicate)	
Phthalic anhydride	378.4	378	379
Tetrachloro-phthalic anhydride	195.8	196	197
Succinic anhydride	560.0	560	561
Maleic anhydride	571.4	571	572
Addition product of maleic anhydride to linseed oil	121	122	125
Addition product of maleic anhydride to linseed oil	93	92	88

In determining the anilic acid number of the so-called "maleic treated oils" (the last two examples in the above table), the results found do not tally so neatly with the calculated values as is the case with chemically pure anhydrides. They are, however, undoubtedly of practical value for investigations in this line. When calculating the anilic acid number for these products on the basis of titration one must of course take into account the acid number of the original linseed oil.

SUMMARY

For testing the purity of dibasic acid anhydrides and for analysing mixtures of these anhydrides with the corresponding free acids the determination of a new index number is recommended, indicated as the "anilic acid number". The process is based on the fact that these acid anhydrides, when dissolved in acetone, under suitable experimental conditions can be added readily and quantitatively to aniline with resulting formation of the corresponding anilic acids.

Immediately after addition, titration is effected with alcoholic potassium hydroxide on phenolphthalein. Pure dibasic acid anhydrides in this case yield the calculated anilic acid number. In the presence of free acids the values found are too high. The free acid content can be easily determined from the difference between the theoretical and the found anilic acid number.

RÉSUMÉ

Pour l'épreuve de la pureté des anhydrides d'acides dicarboxyliques ainsi que pour l'analyse des mélanges de ces anhydrides d'acides avec les acides libres correspondants, on recommande la détermination d'un nouvel indice caractéristique auquel on a donné le nom d'"indice d'acide d'anile". Ce procédé repose sur le fait que, dans des conditions d'essai convenables, ces anhydrides d'acides dissous dans l'acétone, peuvent s'additionner facilement et quantitativement à l'aniline en formant les acides d'anile correspondants.

Immédiatement après l'addition, on titre à la lessive de potasse alcoolique en présence de phénolphtaléine. Des anhydrides d'acides dicarboxyliques purs donnent alors l'indice d'acide d'anile calculé. En présence d'acide libre, les valeurs obtenues sont trop élevées. La teneur en acide libre peut être calculée facilement de la différence des valeurs théoriques et trouvées de l'indice d'acide d'anile.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Reinheitsprüfung der Anhydride von Dikarbonsäuren, sowie für die Analyse von Mischungen dieser Säureanhydride mit den ihnen zu Grunde liegenden freien Säuren, wird die Bestimmung einer neuen Kennzahl empfohlen, die mit dem Namen "Anilsäurezahl" bezeichnet wird. Das Verfahren beruht darauf, dass diese Säureanhydride unter geeigneten Versuchsbedingungen, in Aceton gelöst, leicht und quantitativ Anilin zu addieren vermögen, unter Bildung der entsprechenden Anilsäuren.

Sofort nach erfolgter Addition wird mit alkoholischer Kalilauge auf Phenolphthalein titriert. Reine Dikarbonsäureanhydride ergeben dabei die errechnete Anilsäurezahl. Bei Anwesenheit freier Säure werden zu hohe Werte gefunden. Aus der Differenz zwischen der theoretischen und der gefundenen Anilsäurezahl lässt sich leicht der Gehalt an freier Säure errechnen.

REFERENCES

[1] E. F. SIEGEL AND M. K. MORAN, *J. Am. Ch. Soc.*, 69 (1947) 1457.
[2] MENSCHUTKIN AND WASSILIEF, *J. Russ. Phys. Ch. Soc.*, 21 (1889) 192.

Received November 25th, 1947

SUR LES PHÉNOMÈNES D'OXYDO-RÉDUCTION EN CHIMIE ANALYTIQUE

par

G. CHARLOT

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles, Paris (France)

Les phénomènes d'oxydo-réduction tiennent une place importante en chimie analytique. Non seulement les réactions simples entre oxydants et réducteurs, mais encore des réactions avec précipitation, formation de complexes, variations du p_H, extraction, mettent en jeu des phénomènes d'oxydo-réduction. Par ailleurs, des méthodes générales ont pour base l'oxydo-réduction: électrolyse, potentiométrie, polarographie, "électrolyse interne", etc.

I. LES DONNÉES THÉORIQUES

Les notions fondamentales que nous utilisons aujourd' hui ont été développées il y a environ cinquante ans, et leur utilisation en chimie a été alors envisagée par des électrochimistes éminents[1]. Il est intéressant pour le chimiste de consulter encore aujourd'hui ces travaux.

Depuis, un nombre considérable de mémoires (environ un millier) ont été publiés. La plupart des auteurs ont eu pour but de déterminer les potentiels normaux des divers systèmes oxydo-réducteurs. Presque tous ces travaux ont été effectués par des physico-chimistes qui se sont donné pour but de déterminer ces constantes avec une précision de plus en plus grande (parfois à 0^{v}0001 près). On est frappé de voir que la tendance à l'origine a été peu à peu abandonnée, les difficultés que l'on rencontre en chimie dans l'utilisation de ces données ont été peu à peu délaissées et assez peu de progrès ont été réalisés dans ce sens.

Dans l'enseignement de la chimie analytique, les notions développées vers 1900, sur la définition des oxydants et des réducteurs, sur les réactions d'oxydo-réduction considérées comme échanges d'électrons, sur la prévision des réactions au moyen des potentiels d'oxydo-réduction s'imposent peu à peu. Cependant, il faut bien reconnaître que la tendance que l'on remarque dans les travaux scientifiques se retrouve dans l'enseignement: description des notions du point de vue thermodynamique d'une part, difficulté de lier ces notions au point de vue pratique par ailleurs.

Bibliographie p. 165.

Le nombre de dosages ou de méthodes basés sur les phénomènes d'oxydo-réduction s'est, malgré cela, considérablement accru.

RAPPEL DES NOTIONS CLASSIQUES

Rappelons que la force des oxydants et des réducteurs est définie par le potentiel d'oxydo-réduction du couple oxydant-réducteur:

au couple: $\underset{\text{Oxydant}}{Fe^{+3}} + e \rightleftarrows \underset{\text{Réducteur}}{Fe^{+2}}$ où e représente l'électron,

correspond un potentiel: $E = E_o + 0.058 \log \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|}$

D'une façon générale, à: a Oxydant + n e $\rightleftarrows$ b Réducteur

correspond, à la température ordinaire:

$$E = E_o + \frac{0.058}{n} \log \frac{|\text{Oxyd.}|^a}{|\text{Réd.}|^b}$$

où |Oxyd.| et |Réd.| représentent respectivement les activités de l'oxydant et du réducteur; n est le nombre d'électrons mis en jeu. E_o est appelé potentiel normal du système considéré.

A un oxydant fort correspond un réducteur faible, et réciproquement.

Les électrons n'existent pratiquement pas à l'état libre; pour qu'un réducteur cède des électrons, il faut en sa présence un oxydant susceptible de les fixer. Ainsi les réactions d'oxydo-réduction sont des réactions d'échanges d'électrons.

Par exemple, les sels cériques oxydent les sels ferreux

$$Ce^{+4} + e \rightleftarrows Ce^{+3} \qquad \text{avec } E = E_1 + 0.058 \log \frac{|Ce^{+4}|}{|Ce^{+3}|}$$

$$Fe^{+2} - e \rightleftarrows Fe^{+3} \qquad \text{avec } E' = E_2 + 0.058 \log \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|}$$

$$\overline{Ce^{+4} + Fe^{+2} \rightleftarrows Ce^{+3} + Fe^{+3}}$$

E est plus grand que E'; Ce^{+4} fixe des électrons; il est réduit; par conséquent $\frac{|Ce^{+4}|}{|Ce^{+3}|}$ diminue au cours de la réaction. Fe^{+2} cède des électrons; il est oxydé; E' augmente. La réaction s'arrête lorsque E = E'.

La connaissance des potentiels d'oxydo-réduction des divers couples permet donc de prévoir les réactions d'oxydo-réduction, quantitativement si on le désire. Nous renvoyons sur ce sujet aux ouvrages classiques d'enseignement, et aux ouvrages généraux sur l'oxydo-réduction[2].

Bibliographie p. 165.

POTENTIEL NORMAL APPARENT D'OXYDO-RÉDUCTION

A l'application de ces notions, l'analyste éprouve une première difficulté: la formule des potentiels qui permet de prévoir les réactions utilise les activités des ions simples et, ce qui lui est accessible, ce sont les concentrations totales introduites ou dosées dans la solution.

Dans les solutions analytiques, les concentrations peuvent être élevées, et les coefficients d'activité sont par conséquent inconnus. Il devient alors très utile d'employer les "potentiels apparents"[3].

Soit, par exemple, une solution dans laquelle nous dissoudrons du sulfate ferrique et du sulfate ferreux en milieu acide sulfurique normal, en quantités telles que la concentration totale du fer ferrique soit C, et celle du fer ferreux C′. Les physicochimistes nous disent: potentiel normal du système ferreux-ferrique $E_0 = 0^{\mathrm{v}}78$. Or Fe^{+3}, et aussi Fe^{+2} sont partiellement à l'état de complexes sulfuriques dont on ne connaît ni les constitutions, ni les constantes de dissociation; d'autre part les cœfficients d'activité ne sont pas calculables.

Soient α et β les fractions de Fe (III) total et de Fe (II) total qui sont à l'état d'ions Fe^{+3} et Fe^{+2}. Nous avons:

$$C_{Fe^{+3}} = \alpha \,.\, C \qquad C_{Fe^{+2}} = \beta \,.\, C' \qquad \text{d'où}$$

$$E = 0^{\mathrm{v}}78 + 0.058 \log \frac{\alpha \,.\, C . f_{Fe^{+3}}}{\beta \,.\, C' . f_{Fe^{+2}}}$$

en appelant $f_{Fe^{+3}}$ et $f_{Fe^{+2}}$ les cœfficients d'activité des ions correspondants. D'où:

$$E = 0^{\mathrm{v}}78 + 0.058 \log \frac{\alpha \,.\, f_{Fe^{+3}}}{\beta \,.\, f_{Fe^{+2}}} + 0.058 \log \frac{C}{C'} = E'_0 + 0.058 \log \frac{C}{C'}$$

E'_0 est appelé potentiel normal apparent du système ferreux-ferrique. Il a une valeur définie pour des conditions bien déterminées: concentrations données de sulfate ferreux, sulfate ferrique, acide sulfurique et sels étrangers. Pour $C = C' = 10^{-2}$, et H_2SO_4 N, $E'_0 = 0^{\mathrm{v}}61$.

Quelques potentiels apparents ont été déterminés[3, 4]. Ainsi le potentiel normal apparent du système ferreux-ferrique est de:

en milieu	$HClO_4$	N	$0^{\mathrm{v}}70$	$C = C' = 10^{-2}$
,,	HNO_3	N	$0^{\mathrm{v}}70$	
,,	H_2SO_4	N	$0^{\mathrm{v}}61$	
,,	HCl	N	$0^{\mathrm{v}}65$	

Pour le système céreux-cérique, on a:

$$Ce(OH)^{+3} + H^{+1} + e \rightleftarrows Ce\,(OH)_2^{+2} + H_2O \qquad E_0 = 1^{\mathrm{v}}71$$

Potentiels normaux apparents:

en milieu	$HClO_4$	9 N	$1^{v}90$
,,	$HClO_4$	N	$1^{v}70$
,,	HNO_3	N	$1^{v}61$
,,	H_2SO_4	M	$1^{v}44$
,,	HCl	N	$1^{v}28$

Ce sont donc des valeurs expérimentales qu'utilisera le chimiste. La précision qu'il désire pour prévoir même quantitativement les réactions, est assez faible et par conséquent ces valeurs sont utilisables souvent dans des conditions expérimentales voisines de celles qui ont servi aux déterminations. Notons aussi que dans de nombreux cas, les potentiels normaux peuvent être utilisés à la place des potentiels apparents inconnus.

LES DIVERS TYPES DE RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Le plus souvent les phénomènes sont plus compliqués que dans les cas simples précédents. Les réactions d'oxydo-réduction peuvent s'accompagner d'échanges de protons ou d'ions ou encore de précipitations. Par conséquent, par variation du p_H, par formation de complexes, par précipitation et aussi par dégagement de gaz, par extraction au moyen de solvants non miscibles à l'eau, on peut déplacer les équilibres, donc modifier, parfois totalement, les propriétés oxydo-réductrices.

Nous donnerons seulement quelques exemples, mais l'importance de ces phénomènes est considérable. C'est la combinaison de ces divers facteurs, que l'analyste peut mettre en jeu consciemment, qui permet de mettre au point le plus grand nombre de réactions d'analyse qualitative et quantitative.

Il nous semble donc très important que l'analyste soit familiarisé avec ces propriétés qui pourraient être classées en divers chapitres: variations des propriétés oxydo-réductrices en fonction du p_H, (échanges d'électrons et de protons), par formation de complexes (échanges d'électrons et d'ions), par précipitation (électrons, électrons et protons, électrons et ions), par adjonction d'un second solvant (électrons, électrons et protons, électrons et ions et aussi précipitation).

Pour ces différents types de systèmes oxydo-réducteurs on montre aisément que de nouveaux types de formules de potentiels peuvent être définis:

$$VO_2^{+1} + 2H^{+1} + e \rightleftarrows VO^{+2} + H_2O \qquad E = Eo + 0.058 \log \frac{|VO_2^{+1}| \cdot |H^{+1}|^2}{|VO^{+2}|}$$

$$Fe\,SCN^{+2} + e \rightleftarrows Fe^{+2} + SCN^{-1} \qquad E = E'o + 0.058 \log \frac{|Fe\,SCN^{+2}|}{|Fe^{+2}| \cdot |SCN^{-1}|}$$

$$Ag^{+1} + e \rightleftarrows \underset{\downarrow}{\underline{Ag}} \qquad E = E''o + 0.058 \log |Ag^{+1}|$$

$$\underset{\downarrow}{\underline{Fe_3O_4}} + 2H^{+1} + 2e \rightleftarrows 3\,\underset{\downarrow}{\underline{Fe\,O}} + H_2O \qquad E = E'''_o + 0.058 \log |H^{+1}|^2$$

Bibliographie p. 165.

1. *Potentiel normal apparent en fonction du* p_H

Le chimiste met en solution des concentrations connues de l'oxydant et du réducteur conjugués. Quelles seront les propriétés oxydo-réductrices lorsque le p_H variera?

Sous l'influence des variations de p_H, l'ionisation des composés considérés pourra varier, des hydroxydes pourront précipiter, le potentiel d'oxydo-réduction apparent variera donc. Il est intéressant d'avoir les courbes de potentiel en fonction du p_H.

Nous appellerons potentiel normal apparent le potentiel mesuré d'un système dans lequel nous avons mis des concentrations totales égales de l'oxydant et du réducteur.

Sur la Figure I, nous représentons le potentiel normal apparent du système Tl (III)–Tl (I). On voit qu'en milieu acide fort, Tl^{+3} est très oxydant et Tl^{+1} peu réducteur. Lorsque le p_H augmente, Tl^{+3} disparaît à l'état de $Tl(OH)_3$ peu soluble, $\frac{|Tl^{+3}|}{|Tl^{+1}|}$ diminue, le potentiel baisse, et Tl^{+1} devient plus réducteur dans le système.

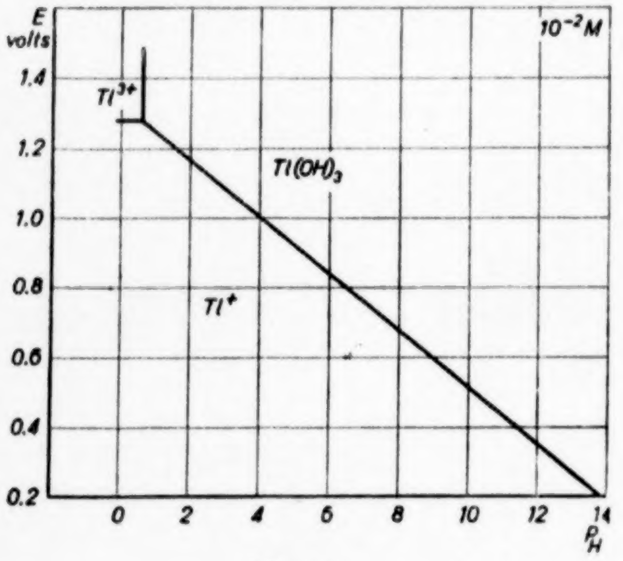


Fig. 1.

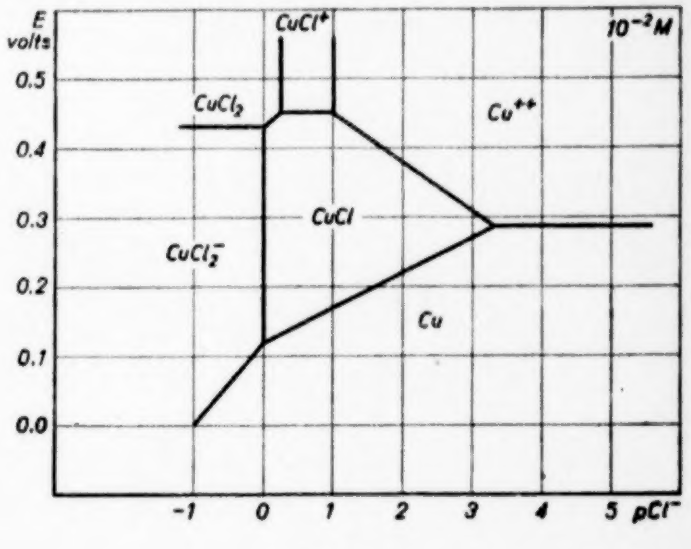


Fig. 2.

$$Tl^{+3} + 3OH^{-1} - 2\,e \leftrightarrows Tl(OH)_3 \downarrow + 3H^{+1}$$

En milieu fortement alcalin, Tl^{+1} est très réducteur.

La connaissance de ces courbes doit nous permettre de prévoir les réactions d'oxydo-réduction à chaque p_H. Assez peu de déterminations ont été faites dans ce sens, sauf pour des systèmes de composés organiques, principalement par CLARK[5]. Les domaines de prédominance des divers ions en fonction du p_H et du potentiel ont été étudiés par POURBAIX[6].

2. *On peut de même étudier les propriétés oxydo-réductrices en fonction de la concentration d'un ion complexant ou précipitant.*

Nous avons représenté, Figure 2, les propiétés oxydo-réductrices des systèmes du cuivre en fonction de la concentration des ions Cl^{-1} ($pCl^{-1} = -\log |Cl^{-1}|$) qui complexent Cu^{+2} et précipitent Cu^{+1}.

3. *La formation de complexes permet de modifier les propriétés oxydo-réductrices*

Ainsi, l'addition de cyanure à une solution de cobalt (II) rend celui-ci très réducteur; il devient susceptible de réduire, par exemple, le bleu de méthylène. Ceci est dû à la formation d'un complexe cyané de Co (III) extrêmement stable; le rapport $\frac{|Co^{+3}|}{|Co^{+2}|}$ devient très petit, le potentiel s'abaisse de $+$ 1^{v}8 à $-$ 0^{v}8.

Ce type de propriétés a reçu de nombreuses applications et offre encore de grandes possibilités en analyse qualitative, en électrolyse, en polarographie, etc.

LA DISMUTATION EN OXYDO-RÉDUCTION

Certains corps peuvent être à la fois oxydants et réducteurs (ampholytes). Ainsi V (III):

$$\text{V (III)} + e \rightleftarrows \text{V (II)}$$
$$\text{V (III)} - e \rightleftarrows \text{V (IV)}$$

et l'on peut écrire:

$$2\ \text{V (III)} \rightleftarrows \text{V (II)} + \text{V (IV)}$$

C'est l'équilibre de dismutation de V (III). Il peut être déplacé vers la droite par disparition des ions par formation de complexes, précipitation, ou par extraction; V (III) est alors dismuté.

Ainsi la dismutation de Cu^{+1} a été étudiée[7]. Elle est due au déplacement de l'équilibre:

$$2\ Cu^{+1} \rightleftarrows Cu^{+2} + Cu$$

par précipitation du cuivre.

La dismutation du chlore:

$$Cl_2 \rightleftarrows Cl^{+1} + Cl^{-1}$$

peut être réalisée par disparition de Cl^{+1} à état de ClOH; elle se produit donc sous l'influence des variations de p_H. On voit sur la Figure 3 qu'à partir de p_H 3.3 Cl_2 oxydant du système $Cl_2/2Cl^{-1}$ oxyde Cl_2 réducteur du système $2ClOH/Cl_2$. A partir de p_H 3.3 ces deux systèmes oxydo-réducteurs sont remplacés par ClOH — Cl^{-1}. En milieu alcalin, Cl^{-1} sera oxydé directement en ClOH (ou ClO^{-1}).

R. GAUGUIN[8] a étudié les phénomènes de dismutation, en particulier de $(SCN)_2$.

Ces phénomènes, en général négligés, ont une importance considérable. Ils permettent, en particulier, d'expliquer pourquoi certains composés n'existent pas.

Nous représentons, Figure 4, les potentiels d'oxydo-réduction vraisemblables des systèmes du mercure en fonction du p_H (solutions perchloriques). On voit que

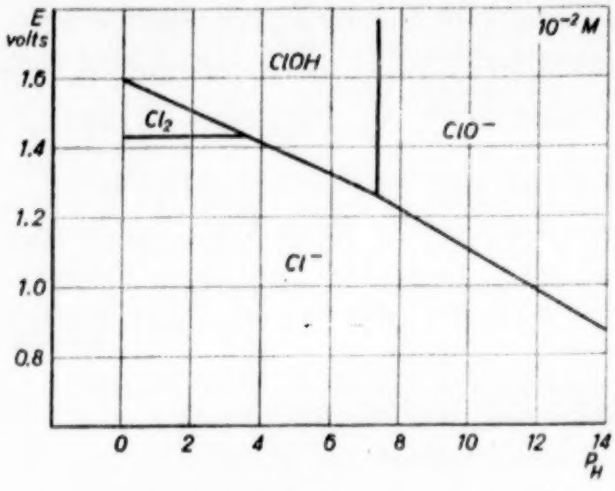


Fig. 3.

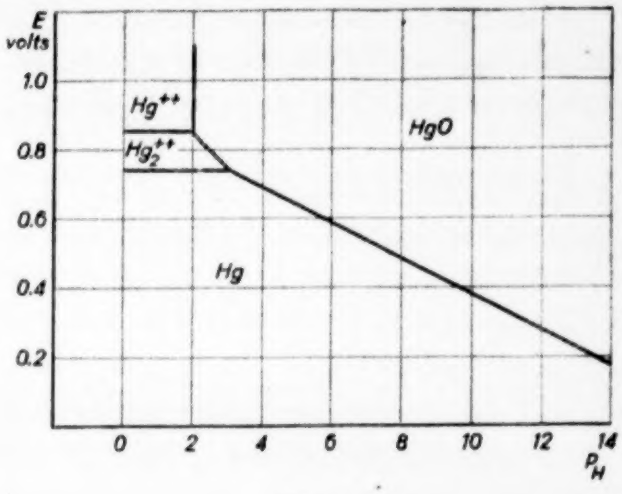


Fig. 4.

l'hydroxyde mercureux n'existe pas, par suite de la dismutation de Hg_2^{+2} en HgO et Hg.

CALCUL DES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION

Les potentiels d'oxydo-réduction peuvent être calculés à partir de données thermodynamiques. Les résultats sont donnés pour un grand nombre de systèmes par LATIMER[2].

MILIEUX AUTRES QUE L'EAU[34]

La solvatation des ions, la solubilité, l'ionisation, la formation de complexes peuvent être très différents. Dans les solvants analogues à l'eau, l'alcool par exemple, les constantes sont voisines de celles dans l'eau. Dans d'autres solvants, elles peuvent être très différentes. En particulier les ions trop oxydants ou trop réducteurs, trop acides ou trop basiques pour exister dans l'eau, peuvent s'y trouver, et réciproquement.

RÉACTIONS LENTES

La prévision des réactions d'oxydo-réduction en analyse qualitative et quantitative est faussée du fait que de nombreux systèmes ne sont pas en équilibre, les vitesses de réactions étant lentes, ou même infiniment lentes[9].

Un grand nombre d'oxydants ne sont pas réductibles en solution diluée par exemple SO_4^{-2}, même lorsqu'on attend très longtemps. En milieu neutre ou alcalin, la plupart des oxydants: IO_3^{-1}, ClO_3^{-1}, NO_3^{-1}, etc... sont difficilement réductibles. Remarques analogues avec de nombreux réducteurs.

Les systèmes oxydo-réducteurs de l'eau eux-mêmes:

Bibliographie p. 165.

$$2\,H_2O - 4\,e \rightleftarrows O_2 + 4\,H^{+1}$$
$$2\,H^{+1} + 2\,e \rightleftarrows H_2$$

n'agissent que très lentement, et l'on trouve par conséquent en solution aqueuse, en l'absence de catalyseurs, des composés qui, d'après les valeurs de potentiels, ne devraient pas exister: MnO_4^{-1}, Cr^{+2}, etc.

Ajoutons que de très nombreux composés ne devraient pas non plus exister dans les conditions usuelles par suite de dismutations: Cl_2, ClOH, ClO_3^{-1}, H_2O_2, etc. Seule la lenteur des réactions permet que nous les observions en solution aqueuse.

Des explications ont été tentées[10].

Des mesures de potentiel sont encore parfois possibles et on peut, moyennant certaines réserves, utiliser ces valeurs pour prévoir les réactions[8].

Résumons quelques travaux récents sur ce sujet en prenant quelques exemples-types:

1. *Potentiel limite d'un oxydant (ou d'un réducteur), "pur"*

Soit le couple: $Fe^{+3} + e \rightleftarrows Fe^{+2}$ avec $E = E_0 + 0.058 \log \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|}$

Lorsque l'activité de Fe^{+2} devient très petite (fer ferrique "pur"), le potentiel devrait devenir très grand. L'expérience prouve qu'il n'en rien et que, lorsque l'activité de Fe^{+2} devient inférieure à 10^{-5}, le potentiel mesuré ne varie plus quelle que soit l'activité de Fe^{+2}. Le potentiel prend alors la forme:

$$E = E_1 + 0.058 \log |Fe^{+3}|$$

Autrement dit, la formule habituelle de NERNST n'est valable qu'au-dessus de certaines concentrations. La validité de la formule de NERNST avait déjà été étudiée et discutée par de nombreux auteurs[12].

Les valeurs de potentiels limites reproductibles ont déjà été données pour de nombreuses substances, en particulier par BANCROFT[1] et par THIESSE[13].

Point équivalent des dosages. La conséquence de ces remarques est que, au voisinage du point équivalent des titrages par oxydo-réduction, les formules habituelles ne s'appliquent plus, ainsi que le montre l'expérience[14], car certains ions sont à une très faible concentration.

2. *L'oxydant (ou le réducteur) est seul actif*

Soit le couple oxydo-réducteur thiosulfate-tétrathionate:

$$2\,S_2O_3^{-2} - 2\,e \rightarrow S_4O_6^{-2}$$

Les thiosulfates sont oxydés facilement chimiquement ou par électrolyse; les tétrathionates sont extrêmement difficiles à réduire. Le potentiel mesuré est de la forme:

$$E = 0^{v}21 - 0.06 \log |S_2O_3^{-2}|$$[15]

Bibliographie p. 165.

Seul $S_2O_3^{-2}$ est électroactif; $S_4O_6^{-2}$ est sans influence. Le potentiel normal calculé du système réversible serait de $0^{v}17$ (LATIMER).

C'est aussi ici un potentiel limite; $S_4O_6^{-2}$ cesse d'agir avec une vitesse notable pour une concentration inférieure à 10, c'est-à-dire aux concentrations usuelles.

Il est évident que le potentiel mesuré ici peut varier et se rapprocher du potentiel calculé si l'on trouve un catalyseur . Ce qui est important pour le chimiste, c'est que ce potentiel mesuré, variable avec la vitesse de réaction, est utilisable pratiquement pour prévoir les réactions, car il varie pratiquement extrêmement peu dans toutes les réactions connues.

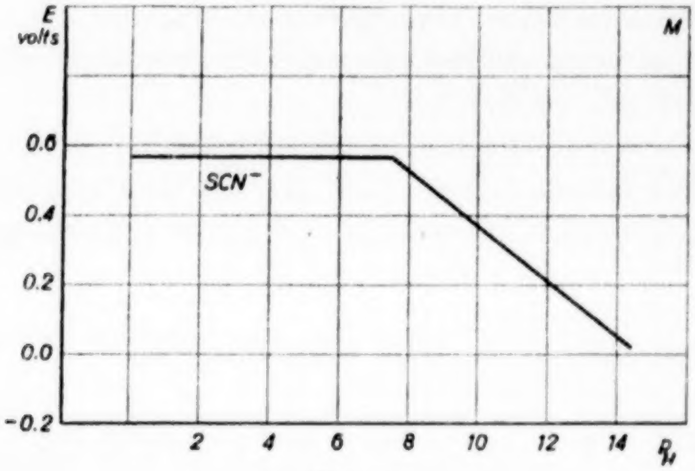


Fig. 5.

MICHAELIS[2] a décrit particulièrement le cas cystéine-cystine.

GAUGUIN[8] a étudié les propriétés oxydo-réductrices de l'ion thiocyanique en fonction du p_H. Les potentiels mesurés sont représentés Figure 5. Au-dessous de p_H 7, le potentiel mesuré correspond au système:

$$2\,SCN^{-1} - 2\,e \rightleftarrows (SCN)_2$$

Mais $(SCN)_2$ disparaît par dismutation:

$$3\,(SCN)_2 + 4\,H_2O \rightarrow 5\,SCN^{-1} + SO_4^{-2} + CNH + 7\,H^{+1}$$

et sa concentration devient inférieure à 10^{-7}. Par conséquent, on mesure le potentiel limite du système, soit:

$$E = 0^{v}57 - 0.058 \log |SCN^{-1}|$$

Au-dessus de p_H 7, c'est le système:

$$SCN^{-1} + 4\,H_2O - 6\,e \rightarrow SO_4^{-2} + CN^{-1} + 8\,H^{+1}$$

On ne peut pratiquement pas réduire SO_4^{-2} + CNH.

Le potentiel mesuré est donné par:

$$E = 1^{v}17 + \frac{0.058}{6} \log \frac{|H^{+1}|^8}{|SCN^{-1}|}$$

Bibliographie p. 165.

Les valeurs de potentiel se sont montrées invariables à 0^v01 près, au cours de réactions avec des oxydants variés. Ce sont ces valeurs de potentiel qui permettent de prévoir les réactions. Ainsi, les valeurs thermodynamiques, nous prédiraient l'oxydation de I^{-1} par SO_4^{-2} + CNH; en pratique, c'est au contraire l'iode qui oxyde SCN^{-1}, comme l'indiquent les valeurs de potentiel mesuré.

Il est hors de doute — avec la réserve de l'influence des catalyseurs — que ces valeurs sont souvent utilisables.

Il a été montré sur le cas de l'ion persulfurique l'influence des catalyseurs[9].

3. *Systèmes inactifs*

Si ni l'oxydant ni le réducteur ne sont actifs, aucun potentiel n'est mesurable, aucune réaction n'a lieu avec une vitesse notable en l'absence de catalyseurs, la plupart du temps introuvables.

CONCLUSION

Les réactions d'oxydo-réduction peuvent être prévues à partir des potentiels d'oxydo-réduction mesurés ou calculés pour les systèmes réversibles.

L'utilisation par le chimiste des potentiels apparents est très utile pratiquement.

Un grand nombre d'ions réagissent lentement; les potentiels mesurés peuvent encore souvent être utilisés pour prévoir les réactions.

II. LA DÉTERMINATION DES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION

Comme on le sait, on constitue une pile au moyen d'une part, d'une électrode inattaquable plongeant dans la solution oxydo-réductrice, et d'autre part, d'une électrode de référence.

MESURE DES POTENTIELS

De nombreuses mesures précises ont été effectuées et les dispositifs ont été souvent décrits, en particulier dans les ouvrages classiques sur l'oxydo-réduction[2].

Examinons rapidement le cas du chimiste qui détermine habituellement des potentiels apparents utilisables pour prévoir des réactions d'analyse qualitative ou quantitative. Une précision de 0^v01 est alors, en général, suffisante.

Le dispositif potentiométrique classique très simple, met à la portée de tout chimiste, même de l'étudiant, la détermination des potentiels d'oxydo-réduction. Le plus souvent dans les laboratoires, ces mesures sont effectuées avec le p_H-mètre à électrode de verre, qui comporte habituellement une graduation en potentiels. Ces appareils ont l'avantage d'éviter la polarisation de l'électrode inattaquable utilisée.

L'ÉLECTRODE INATTAQUABLE

L'électrode est inattaquable, c'est-à-dire inoxydable par le milieu, c'est-à-dire qu'elle n'intervient pas chimiquement pour échanger des électrons. Elle ne doit pas catalyser les systèmes oxydo-réducteurs de l'eau qui autrement réagiraient sur les corps à étudier, notablement, dans certains cas. On utilise habituellement le platine poli, l'or, parfois le carborundum ou le graphite. Dans les milieux peu oxydants, l'argent peut convenir en l'absence de certains ions qui facilitent son oxydation par précipitation, et dans les milieux très réducteurs, le mercure qui évite toute catalyse du système $2\ H^{+1} + 2\ e \rightleftarrows H_2$.

Dans les systèmes lents les potentiels mesurés peuvent varier si l'électrode intervient catalytiquement.

INDICATIONS DES ÉLECTRODES INATTAQUABLES

Les indications de l'électrode sont, en ce qui concerne les vitesses de réactions, tout à fait parallèles aux propriétés chimiques. Un composé susceptible d'agir rapidement comme oxydant ou réducteur intervient rapidement à l'électrode pour l'établissement du potentiel; il est électroactif. Au contraire, les composés qui n'agissent en général que lentement ou parfois pratiquement pas, sont peu ou pas électroactifs.

1. Le potentiel s'établit rapidement à l'électrode. L'un au moins des deux composés est électroactif. On peut alors faire la mesure à l'air, car l'oxygène n'agit que très lentement en l'absence de catalyseur.

2. Le potentiel s'établit lentement[16]. C'est donc que le composé le plus électroactif agit lui-même lentement. On doit opérer en l'absence complète d'oxygène (courant d'azote, par exemple). Il faut attendre l'équilibre en évitant l'agitation de la solution, qui développe des charges sur l'électrode. Afin de déterminer si le potentiel mesuré a un sens, il est bon d'effectuer la mesure d'une part avec une électrode polarisée positivement par trempage préalable dans un oxydant puis lavage, d'autre part polarisée négativement au moyen d'un réducteur. Les deux valeurs obtenues encadrent le résultat.

On peut encore utiliser un "médiateur", c'est-à-dire un système catalyseur qui se met rapidement en équilibre avec le système étudié, et impose son potentiel à l'électrode. La quantité de médiateur doit être suffisamment faible pour déplacer à peine l'équilibre considéré. Etant donné ce que nous avons vu précédemment, il est en général nécessaire que le médiateur ait un potentiel peu différent de celui que l'on cherche à mesurer afin que les concentrations restent notables après la réaction.

3. Il n'y a pas de potentiel stable. Les corps ne sont pas susceptibles de réagir avec une vitesse notable. En présence de catalyseur, on peut rentrer dans l'un des deux cas précédents.

En l'absence de catalyseur, il n'y a ni potentiel, ni réaction. C'est un cas fréquent en chimie organique. On a proposé des méthodes empiriques permettant alors de classer grossièrement les composés[17].

Bibliographie p. 165.

MÉTHODES DIVERSES

Au lieu de constituer une pile on peut opérer par électrolyse. Mêmes remarques que précédemment en ce qui concerne les réactions lentes. Lorsque l'intensité du courant croît, ce qui correspond à une augmentation de la vitesse d'oxydation ou de réduction, si la réaction est naturellement lente, une différence de potentiel supplémentaire (surtension) est nécessaire pour l'accélérer, et on s'éloigne de la réversibilité.

On peut encore opérer par polarographie après avoir mis en évidence le caractère réversible du système[18].

Enfin on peut opérer avec des indicateurs de potentiel d'oxydo-réduction. C'est une méthode utilisée en chimie biologique[19].

III. LES APPLICATIONS A LA CHIMIE ANALYTIQUE

Il ne saurait être question de traiter ici les applications extrêmement nombreuses des phénomènes d'oxydo-réduction en chimie analytique. Nous renvoyons à quelques ouvrages, parmi les plus importants[20].

La combinaison des réactions d'oxydo-réduction avec la formation de complexes, la précipitation, les variations de p_H, l'extraction, offre à l'analyste de très grandes possibilités. Une partie de ces possibilités a été utilisée en analyse qualitative et en colorimétrie, pour déceler et pour doser les éléments chrome, manganèse, cérium, phosphore, silicium, etc... En analyse quantitative, les solutions oxydantes et réductrices sont utilisées dans de nombreux cas[20]. Parmi les applications les plus raisonnées, on peut citer au hasard le réducteur à l'argent[21], les amalgames liquides[22], les dosages chrome-vanadium[23], les dosages oxydimétriques et acidimétriques des hypochlorites[24], des acides par l'iodate[25], du zinc par le ferrocyanure en présence de ferricyanure, etc. etc...

Les indicateurs de potentiel d'oxydo-réduction[26], très nombreux aujourd'hui, permettent des dosages volumétriques variés.

Un certain nombre de méthodes physiques ont pour base les phénomènes d'oxydo-réduction: méthodes potentiométriques[27] et indicateurs électrométriques[28] aux combinaisons extrêmement variées, électrolyse, polarographie[29], "électrolyse interne"[30], électrographie[31], analyse coulométrique[32], titrages conductimétriques[33], polarographiques[29], colorimétriques.

La mesure du p_H au moyen des diverses électrodes (électrode de verre exceptée), la détermination des concentrations d'ions au moyen d'électrodes variées utilisent les phénomènes d'oxydo-réduction.

IV. POTENTIELS NORMAUX DE SYSTÈMES OXYDO-RÉDUCTEURS

Nous donnons ci-dessous les valeurs du potentiel normal des principaux systèmes oxydo-réducteurs.

Bibliographie p. 165.

Il faut noter qu'un grand nombre de ces systèmes ne peuvent agir d'une façon voisine de la réversibilité, qu'entre certaines limites de p_H et de concentrations, qui ne sont que très rarement précisées. Ces valeurs ne constituent donc très souvent, dans la prévision des réactions, qu'une indication.

Un grand nombre de valeurs calculées sont données par LATIMER[2].

Nous avons laissé de côté les systèmes comportant des composés organiques extrêmement nombreux.

Rappelons les conventions: activité = 1 pour les solides ainsi que pour les gaz sous la pression atmosphérique.

$Al^{+3} + 3\,e \rightleftarrows Al$	$-\,1^{v}47$ à $-\,1^{v}67$
$Sb^{+3} + 3\,e \rightleftarrows Sb$	$+\,0^{v}10$
$SbO_3^{-1} + H_2O + 2\,e \rightleftarrows SbO_2^{-1} + 2\,OH^{-1}$	$-\,0^{v}43$
$Ag^{+1} + e \rightleftarrows Ag$	$+\,0^{v}80$
$Ag^{+2} + e \rightleftarrows Ag^{+1}$	$+\,1^{v}98$
$Ag_2O_3 + 2\,H^{+1} + 2\,e \rightleftarrows 2\,AgO + H_2O$	$+\,0^{v}76$ à p_H 14
$AsO_4H_3 + 2\,H^{+1} + 2\,e \rightleftarrows AsO_3H_3 + H_2O$	$+\,0^{v}57$
$AsO_2H + 3\,H^{+1} + 3\,e \rightleftarrows As + 2\,H_2O$	$+\,0^{v}25$
$NO_3^{-1} + 3\,H^{+1} + 2\,e \rightleftarrows NO_2H + H_2O$	$+\,0^{v}93$
$NO_2H + H^{+1} + e \rightleftarrows NO + H_2O$	$+\,0^{v}98$
$Ba^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Ba$	$-\,2^{v}90$
$Bi^{+3} + 3\,e \rightleftarrows Bi$	$+\,0^{v}23$
$Br_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,Br^{-1}$ (pour $\lvert Br_2\rvert \rightleftarrows \lvert Br^{-1}\rvert^2$)	$+\,1^{v}07$
$BrO_3^{-1} + 6\,H^{+1} + e \rightleftarrows \frac{1}{2}\,Br_2 + 3\,H_2O$	$+\,1^{v}48$
$Cd^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Cd$	$-\,0^{v}40$
$Ca^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Ca$	$\sim -\,2^{v}8$
$Ce(OH)^{+3} + 3H^{+1} + e \rightleftarrows Ce^{+3} + 3\,H_2O$	$+\,1^{v}71$
$Cs^{+1} + e \rightleftarrows Cs$	$-\,2^{v}92$
$Cl_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,Cl^{-1}$ (pour $\lvert Cl_2\rvert \rightleftarrows \lvert Cl^{-1}\rvert^2$)	$+\,1^{v}41$
$ClOH + H^{+1} + e \rightleftarrows \frac{1}{2}\,Cl_2 + H_2O$	$+\,1^{v}60$
$Cr^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Cr$	$-\,0^{v}56$
$Cr^{+3} + e \rightleftarrows Cr^{+2}$	$-\,0^{v}41$
$Cr_2O_7^{-2} + 14\,H^{+1} + 6\,e \rightleftarrows 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$	$+\,1^{v}36$
$Co^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Co$	$-\,0^{v}28$
$Co^{+3} + e \rightleftarrows Co^{+2}$	$+\,1^{v}84$
$Co(CN)_6^{-3} + e \rightleftarrows Co(CN)_6^{-4}$	$-\,0^{v}83$
$Co(OH)_3 + e \rightleftarrows Co(OH)_2 + OH^{-1}$	$+\,0^{v}2$
$Cu^{+1} + e \rightleftarrows Cu$	$+\,0^{v}52$
$Cu^{+2} + e \rightleftarrows Cu$	$+\,0^{v}17$
$Sn^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Sn$	$-\,0^{v}14$
$Sn^{+4} + 2\,e \rightleftarrows Sn^{+2}$	$+\,0^{v}15$
$Fe^{+2} + e \rightleftarrows Fe$	$-\,0^{v}44$

$Fe^{+3} + e \rightleftarrows Fe^{+2}$	$+ 0^{v}78$	
$Fe(CN)_6^{-3} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{-4}$	$+ 0^{v}36$	
$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^{-1}$	$+ 2^{v}8$	(calculé)
$Ga^{+3}\ 3e \rightleftarrows Ga$	$- 0^{v}5$ à $- 0^{v}7$	
$GeO_2 + 4H^{+1} + 4e \rightleftarrows Ge + 2H_2O$	$+ 0^{v}02$	
$Be^{+2} + 2e \rightleftarrows Be$	$- 1^{v}96$	
$2H^{+1} + 2e \rightleftarrows H_2$	$0^{v}00$	
$In^{+3} + 3e \rightleftarrows In$	$- 0^{v}34$	
$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^{-1}$ (pour $\lvert I_2 \rvert \rightleftarrows \lvert I^{-1} \rvert^2$)	$+ 0^{v}62$	
$I_3^{-1} + 3e \rightleftarrows 3I^{-1}$	$+ 0^{v}53$	
$IO_3^{-1} + 6H^{+1} + 6e \rightleftarrows I^{-1} + 3H_2O$	$+ 1^{v}08$	
$Li^{+1} + e \rightleftarrows Li$	$- 3^{v}02$	
$Mg^{+2} + 2e \rightleftarrows Mg$	$\sim - 2^{v}4$	
$Mn^{+2} + 2e \rightleftarrows Mn$	$- 1^{v}10$	
$MnO_4^{-1} + 4H^{+1} + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	$+ 1^{v}67$	
$MnO_4^{-1} + e \rightleftarrows MnO_4^{-2}$	$+ 0^{v}54$	
$MnO_2 + 4H^{+1} + 2e \rightleftarrows Mn^{+2} + 2H_2O$	$+ 1^{v}28$	
$Mn^{+3} + e \rightleftarrows Mn^{+2}$	$+ 1^{v}5$	
$Hg^{+2} + 2e \rightleftarrows 2Hg$	$+ 0^{v}80$	
$2Hg^{+2} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{+2}$	$+ 0^{v}91$	
$Ni^{+2} + 2e \rightleftarrows Ni$	$- 0^{v}24$	
$NiO_2 + 4H^{+1} + 2e \rightleftarrows Ni^{+2} + 2H_2O$	$+ 1^{v}75$	
$2NiO_2 + H_2O + 2e \rightleftarrows Ni_2O_3 + 2OH^{-1}$	$\sim + 0^{v}6$	
$NbO^{+3} + 2H^{+1} + 2e \rightleftarrows Nb^{+3} + H_2O$	$- 0^{v}34$	
$Au^{+1} + e \rightleftarrows Au$	$+ 1^{v}46$	
$Au^{+3} + 2e \rightleftarrows Au^{+1}$	$+ 1^{v}39$	
$O_2 + 4H^{+1} + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	$+ 1^{v}23$	(calculé)
$O_2 + 2H^{+1} + 2e \rightleftarrows H_2O_2$	$+ 0^{v}68$	(calculé)
$H_2O_2 + 2H^{+1} + 2e \rightleftarrows 2H_2O$	$+ 1^{v}77$	(calculé)
$O_3 + 2H^{+1} + 2e \rightleftarrows O_2 + H_2O$	$+ 2^{v}$	(calculé)
$Pd^{+4} + 2e \rightleftarrows Pd^{+2}$	$\sim + 1^{v}6$	
$Pd^{+2} + 2e \rightleftarrows Pd$	$+ 0^{v}99$	
$Pt^{+2} + 2e \rightleftarrows Pt$	$\sim + 1^{v}2$	
$Pb^{+4} + 2e \rightleftarrows Pb^{+2}$	$+ 1^{v}75$	
$Pb^{+2} + 2e \rightleftarrows Pb$	$- 0^{v}13$	
$K^{+1} + e \rightleftarrows K$	$- 2^{v}92$	
$Rb^{+1} + e \rightleftarrows Rb$	$- 2^{v}92$	
$Se + 2e \rightleftarrows Se^{-2}$	$- 0^{v}77$	
$Se^{+4} + 4e \rightleftarrows Se$	$+ 0^{v}74$	
$Na^{+1} + e \rightleftarrows Na$	$- 2^{v}71$	
$S + 2e \rightleftarrows S^{-2}$	$- 0^{v}51$	
$S_2O_8^{-2} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{-2}$	$+ 2^{v}05$	(calculé)

$Sr^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Sr$	$-2^{v}9$ à $3^{v}0$
$Te + 2\,e \rightleftarrows Te^{-2}$	$-0^{v}92$
$Te^{+4} + 4\,e \rightleftarrows Te$	$+0^{v}57$
$Eu^{+3} + e \rightleftarrows Eu^{+2}$	$-0^{v}5$ à $-0^{v}4$
$Yb^{+3} + e \rightleftarrows Yb^{+2}$	$\sim -0^{v}6$
$Sm^{+3} + e \rightleftarrows Sm^{+2}$	$\sim -0^{v}8$
$Tl^{+1} + e \rightleftarrows Tl$	$-0^{v}34$
$Tl^{+3} + 2\,e \rightleftarrows Tl^{+1}$	$+1^{v}28$
$TiOOH^{+1} + H^{+1} + e \rightleftarrows TiO^{+1} + H_2O$	$+0^{v}03$
$U^{+4} + e \rightleftarrows U^{+3}$	$-0^{v}09$
$UO_2^{+2} + 4\,H^{+1} + 2\,e \rightleftarrows U^{+4} + 2\,H_2O$	$\sim +0^{v}4$
$V^{+3} + e \rightleftarrows V^{+2}$	$-0^{v}21$ à $-0^{v}25$
$VO^{+2} + 2\,H^{+1} + e \rightleftarrows V^{+3} + H_2O$	$+0^{v}34$
$VO_2^{+1} + 2\,H^{+1} + e \rightleftarrows VO^{+2} + H_2O$	$+1^{v}01$
$Zn^{+2} + 2\,e \rightleftarrows Zn$	$-0^{v}76$

POTENTIELS NORMAUX APPARENTS

Un petit nombre seulement de valeurs ont été publiées[3, 4].

POTENTIELS MESURÉS UTILISABLES DANS DES RÉACTIONS NON RÉVERSIBLES

Les réserves faites sur l'utilisation de ces potentiels ont été formulées page 158. De nombreux systèmes du premier tableau sont certainement dans ce cas. Il est encore impossible de préciser lesquels.

		Potentiel théorique
$2\,S_2O_3^{-2} - 2\,e \rightarrow S_4O_6^{-2}$	$+0^{v}21$[35]	$+0^{v}17$ (LATIMER)
$2\,SO_3^{-2} - 2\,e \rightarrow S_2O_6^{-2}$	$+0^{v}33$[36]	$\sim -0^{v}3$
$CN^{-1} + H_2O - 2\,e \rightarrow CNO^{-1} + 2\,H^{+1}$	$+0{,}88$[8]	$-0^{v}15$
$SCN^{-1} + 4\,H_2O - 6\,e \rightarrow SO_4^{-2} + CNH + 7\,H^{+1}$	$+1^{v}17$ ($p_H > 7.5$)[8]	
$\left.\begin{array}{l} 2\,SCN^{-1} - 2\,e \rightleftarrows (SCN)_2 \\ 3(SCN)_2 + 4\,H_2O \rightarrow 5\,SCN^{-1} + \\ \quad + SO_4^{-2} + CN^{-1} + 8\,H^{+1} \end{array}\right\}$	$+0^{v}57$ ($pH < 7{,}5$)[8]	$2\,SCN^{-1} - 2e \rightleftarrows (SCN)_2$ $+0^{v}77$ (LATIMER)

RÉSUMÉ

Nous avons rappelé les notions théoriques sur les phénomènes d'oxydo-réduction du point de vue de leur utilisation par l'analyste.

Nous avons de ce point de vue traité principalement des potentiels apparents, de la dismutation, des indications des électrodes et abordé le cas très important en pratique des systèmes dits irréversibles.

Bibliographie p. 165.

SUMMARY

The theoretical bases of oxidation-reduction phenomena, from the point of view of analytical use, have been surveyed.

The phenomena mainly considered have been: apparent potentials, dismutation, measured electrode-potentials, and allied to these the very important practical case of so-called irreversible systems.

ZUSAMMENFASSUNG

Die theoretische Begriffe der Oxydo-Reduktionserscheinungen vom Standpunkte ihrer Benutzung durch den Analytiker wurden hier in Erinnerung gebracht. Von diesem Standpunkte aus haben wir hauptsächlich die scheinbaren Potentiale, die Dismutation und die Elektroden-Indikationen behandelt und wir haben den für die Praxis sehr bedeutenden Fall der sogenannten irreversibelen Systeme angerührt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Nernst, *Z. phys. Ch.*, 4 (1889) 129.
N. D. Bancroft, *Z. phys. Chem.*, 10 (1892) 387.
Neumann, *Z. phys. Ch.*, 15 (1894) 193.
N. Ostwald, *Z. phys. Ch.*, 15 (1894) 399.
Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochimie, Leipzig 1895.
Peters, *Z. phys. Ch.*, 26 (1898) 193.
Bödlander, *Z. phys. Ch.*, 27 (1898) 57.
N. T. M. Wilsmore, *Z. phys. Ch.*, 35 (1900) 291.
W. Ostwald, *Z. phys. Ch.*, 35 (1900) 333.
Luther, *Z. phys. Ch.*, (1901) 34 et 36, 488 et 385.
Haber, *Z. Elektroch.*, 7 (1901) 1043.
[2] I. M. Kolthoff et V. A. Stenger, Volumetric Analysis. Intersc. Publ. New-York, 1942.
Michaelis, Oxidation Reduction Potentials, Lippincott, Philadelphie et Londres 1930.
Wurmser, Oxydations et réductions, Les Presses Universitaires, Paris 1930.
Clark, The determination of hydrogen Ions, Londres 1928.
Latimer, Oxidation Potentials, New-York 1938.
P. Chovin, Le potentiel d'oxydo-réduction, Gauthier-Villars, Paris 1943.
G. Charlot et D. Bezier, Méthode nouvelle d'analyse qualitative et Méthodes modernes d'analyse quantitative, Masson et Cie, Paris 1946 et 1945.
[3] E. H. Swift, A system of Chemical Analysis, Prentice Hall, New-York 1939.
[4] H. H. Willard et G. D. Manalo, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 462.
[5] Voir Michaelis; Wurmser[2].
[6] Pourbaix, Thermodynamique des solutions aqueuses diluées.
[7] Luther, *Z. phys. Ch.*, 36 (1901) 385.
E. Müller, *Z. Elektroch.*, 9 (1903) 584 et 707.
[8] R. Gauguin, *Thèse*, Paris 1948; *Anal. chim. Acta* (à paraître).
[9] G. Charlot, *Bull. soc chim.*, 9 (1942) 667.
[10] W. D. Bancroft et J. E. Magoffin, *J. Am. Soc.*, (1935) 2561, et *J. Franklin Inst.* (1937) 224 et 283.
Relations entre la vitesse de réactions et le potentiel. — P. A. Schaffer, *J. Am. Ch. Soc.*, 55 (1933) 2169. O. Dimboth, *Z. angew. Ch.*, 46 (1933) 571. B. F. Chow, *J. Am. Ch. Soc.*, 57 (1935) 1437 et 1440. G. Holst, *Z. phys. Ch.*, 178 (1937) 282. A. L. Rotinjan, *Compt. rend. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 46 (1945) 60.
[11] Melle Bézier, *Thèse*, Masson et Cie, Paris 1945.
[12] Voir entre autres: M. Andauer et E. Lange, *Z. phys. Ch.*, 166 (1933) 219.
A. Schmid, P. Vögele et W. Winkelmann, *Helv. Chim. Acta*, 15 (1932) 1393.
Mc Auley et Spooner, *Proc. Roy. Soc.*, 138 A (1932) 494.
Müller et Dürichen, *Z. phys. Ch.*, 182 (1938) 233.
[13] X. Thiesse, *Thèse*, Nancy 1937.
A. Travers, *Métaux et corrosion*, 13 (1938) 194.

[14] E. Müller, Die elektrometrische Massanalyse, Leipzig 1942.

[15] Melle Bézier, *Bull. soc. chim.*, 9 (1942) 667.
Voir aussi: H. Riesenfeld et F. Müller, *Z. Elektroch.*, 41 (1935) 87.

[16] Voir par exemple: I. M. Kolthoff et C. Wang, *J. Phys. Ch.*, 41 (1937) 539.

[17] J. B. Conant et ses collaborateurs, *J. Am. Ch. Soc.*, 45 (1923) 1047; Ch. Reviews, 3 (1927) 1.

[18] I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, Polarography Intersc. Publ., New-York, 1946 (p. 187).

[19] Voir Wurmser[2].

[20] I. M. Kolthoff et E. B. Sandell, Textbook of quantitative inorganic analysis, Macmillan New-York.
I. M. Kolthoff et V. A. Stenger Volumetric Analysis. Intersc. Publ., New-York 1942 à 1948.

[21] Walden, Hammett et Chapman, *J. Am. ch. Soc.*, 56 (1934) 350.

[22] Voir par exemple: G. Charlot et D. Bézier[2].

[23] Voir par exemple: L. Ducret, *Anal. Chim. Acta* 1 (1947) 135.

[24] Abribat, *Bul. soc. chim.*, 49 (1931) 1119.

[25] I. M. Kolthoff, *J. Am. Ch. Soc.*, 48 (1926) 1447.
Melle Bézier, *Bull. soc. chim.*, 9 (1942) 667.

[26] I. M. Kolthoff et V. A. Stenger, Volumetric Analysis, Tome I, Intersc. Publ., New-York, 1942.
Ouvrages généraux sur l'oxydo-réduction, particulièrement Wurmser[2], G. Charlot et D. Bézier[2].

[27] I. M. Kolthoff et N. H. Furman, Potentiometric Titrations, New-York 1931.
E. Müller, Die elektrometrische Massanalyse, Leipzig 1942.
I. M. Kolthoff et H. A. Laitinen, pH and electro-titrations, Wiley and Sons, New-York 1944.
N. H. Furman, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 14 (1942) 367.
L. Michaelis dans Physical Methods of Organic Chemistry. Intersc. Publ. , New-York 1946.

[28] D. R. Clippinger et C. W. Foulk, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 11 (1939) 216.

[29] J. Heyrowsky, Polarographie, Vienne 1941.
I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, Polarography. Intersc. Publ., New-York 1941.

[30] B. L. Clarke et L. A. Wooten, *Trans. electroch. soc.*, 76, 63 (1939).

[31] Voir par exemple: E. A. Arnol, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 90 (1946) 5.

[32] J. J. Lingane, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 67 (1945) 1916.

[33] I. M. Kolthoff et Laitinen[27].
H. T. S. Britton Conductimetric Analysis, New-York 1934.
T. Shedlovsky — dans Physical Methods of Organic Chemistry Intersc. Publ., New-York 1946.

[34] L. Kahlenberg, *Z. Elektroch.*, 11 (1905) 385.
Abegg et Neustadt, *Z. Elektroch.*, 15 (1909) 264.
Buckley et Hartley, *Philos. Mag.*, 8 (1929) 320.
Koch, *J. Ch. Soc.*, (1931) 1138.
Mc Farlane et Hartley, *Philos. Mag.*, 13 (1932) 425.
Conant et Chow, *J. Am. Ch. Soc.*, 55 (1933) 3745 et 3752.
Partington et Skeen, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 1062; 32 (1936) 975.

[35] D. Bézier, *Bull. soc. chim.*, 9 (1942) 667.

[36] G. Charlot, *Bull. soc. chim.*, 10 (1943) 340.

Reçu le 18 janvier 1948

DOSAGE DES TRACES DE GALLIUM DANS LES BAUXITES ET PRODUITS DÉRIVÉS

par

S. LACROIX

Laboratoire d'Analyses de Paris de la Compagnie Alais, Froges et Camargue et Laboratoire du Professeur G. CHARLOT, *Paris (France)*

Les bauxites françaises contiennent des traces de gallium (quelques milligrammes pour cent grammes de minerai). Ce gallium se trouve disséminé dans les différents produits préparés à partir des bauxites: aluminate, alumine, aluminium, cryolithe, etc...

Nous avons mis au point un procédé de dosage du gallium contenu dans ces produits en reprenant la méthode décrite par E. B. SANDELL[1], utilisant la fluorescence de l'oxinate de gallium en solution dans le chloroforme.

PRINCIPE DE LA METHODE

Lorsqu'on éclaire par un faisceau de rayons ultraviolets une solution chloroformique d'oxinate de gallium, on observe une fluorescence jaune vert. Cette fluorescence est d'autant plus intense que la solution est plus concentrée en oxinate de gallium . Il est possible de doser les ions gallium en mesurant la fluorescence de l'oxinate en solution chloroformique, par exemple en la comparant à la fluorescence de tubes étalons contenant des quantités variables d'oxinate de gallium.

La sensibilité de la méthode est suffisante pour permettre de différencier deux solutions environ $0.5 \cdot 10^{-5}$ moléculaires en oxinate de gallium et dont les teneurs varient de 10 %.

Extraction des ions gallium par une solution chloroformique d'oxine

Pratiquement, nous partons de solutions aqueuses de chlorure de gallium. Nous extrayons les ions gallium par une solution chloroformique d'oxine. L'extraction dépend du p_H de la phase aqueuse. Nous avons établi la courbe de la Fig. 1[2].

L'extraction est quantitative (à 10^{-3} près) pour les p_H supérieurs à 2. Dans notre méthode nous fixons le p_H de la phase aqueuse aux environs de 3, en ajoutant du tampon phtalique.

Remarque. L'extraction s'effectue en présence d'un excès d'oxine qui se partage

Bibliographie p. 174.

à p_H 3 entre les deux phases. L'oxine en excès dissoute dans le chloroforme présente une fluorescence bleue négligeable.

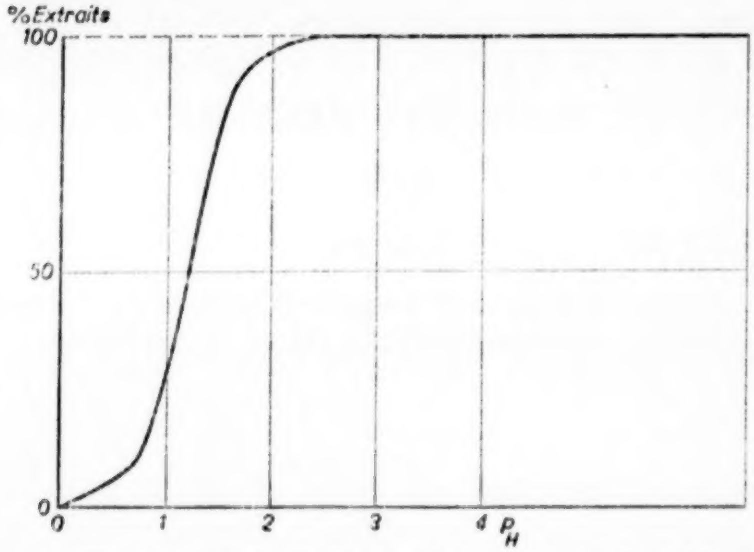


Fig. 1. Extraction de l'oxinate de gallium par le chloroforme

Dosage de l'oxinate de gallium

La fluorescence des solutions chloroformique d'oxinate de gallium est comparée à la fluorescence d'une série de solutions étalons contenant des quantités variables d'oxinate de gallium. Nous indiquons page 170 la façon de préparer l'échelle de teintes fluorescente.

Remarque. Le dosage peut être rendu plus précis en utilisant un colorimètre possédant un dispositif producteur de rayons ultraviolets (par exemple un spectrocolorimètre COLEMAN). On porte alors les résultats sur une courbe d'étalonnage; on en déduit la teneur en gallium à quelques pour cent près.

IONS GÊNANTS

De nombreux ions gênent la fluorimétrie que nous avons décrite. En particulier le fer (III) et le vanadium (IV et V) forment des oxinates noirs. Ces oxinates ne sont pas fluorescents mais leur couleur intense diminue ou masque complètement la fluorescence de l'oxinate de gallium. Le cuivre, le molybdène, beaucoup d'aluminium donnent aussi des oxinates colorés. Les ions fluorhydriques en grande quantité gênent, car ils complexent les ions gallium.

Nous séparons la plupart des ions gênants en effectuant préalablement une extraction à l'éther.

Extraction à l'éther

Lorsqu'on agite une solution acide de chlorure de gallium avec de l'éther, le cation se partage entre les deux phases. Le coefficient de partage dépend de la concentration de la solution aqueuse en acide chlorhydrique.

La Fig. 2 établie par E. H. SWIFT[3] nous indique les valeurs du coefficient de partage en fonction de l'acidité de la solution.

Nous voyons que l'extraction par l'éther est optimum lorsque la phase aqueuse contient 5.4 à 5.9 molécules d'acide chlorhydrique par litre. Le coefficient de partage a alors une valeur voisine de 50. Ce coefficient décroît très vite lorsqu'on s'éloigne de ces conditions d'acidité. D. C. GRAHAME ET G. T. SEABORG[4] ont montré à l'aide du gallium radioactif, que la loi d'extraction du chlorure de gallium par l'éther se vérifie même pour des concentrations de l'ordre de 10^{-12}.

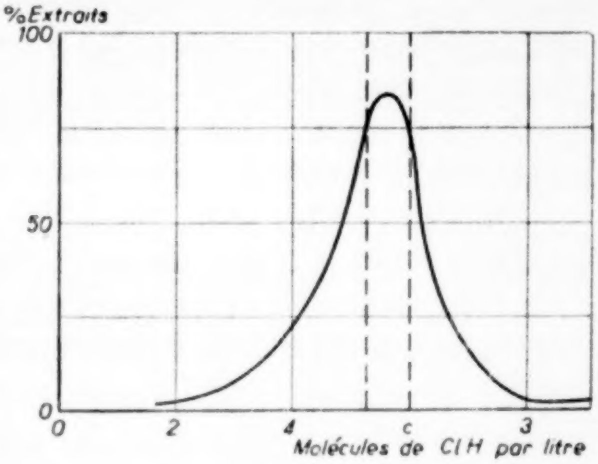


Fig. 2

Nous réalisons pratiquement l'extraction après avoir ajusté l'acidité de la phase aqueuse à 5.6 molécules d'acide chlorhydrique par litre. Pour extraire quantitativement le gallium (à 10^{-3} près), il est nécessaire d'effectuer deux extractions successives.

Il suffit ensuite, pour récupérer les ions gallium, d'agiter la solution d'éther avec de l'eau ou mieux, avec un tampon. Nous employons le tampon phtalique qui fixe le p_H vers 3, ce qui permet ensuite d'effectuer directement l'extraction par la solution chloroformique d'oxine.

Il n'est pas possible d'évaporer l'éther pour récupérer le gallium; nous avons vérifié que dans ce cas une partie du chlorure de gallium était entraînée par la vapeur d'éther.

L'extraction par l'éther ne supprime pas tous les ions gênants. Les ions ferriques sont extraits sensiblement dans les mêmes conditions que les ions gallium. Les ions fluorhydriques sont extraits sous forme d'acide fluorhydrique. Des traces de beaucoup de cations sont extraits par l'éther, en particulier le vanadium (V), le fer (II), le cuivre (II) etc. . . On élimine ces derniers en agitant la solution d'éther avec une petite quantité d'acide chlorhydrique 5.6 *N*. Les traces des cations gênants repassent alors dans la phase aqueuse.

Ions fluorhydriques

En milieu très acide les complexes fluorhydriques peu stables du gallium sont détruits par formation d'acide fluorhydrique. Cet acide se dissout dans l'éther, et ultérieurement gêne la formation et l'extraction de l'oxinate de gallium.

Nous complexons les ions fluorhydriques par l'acide borique. L'action d'un ion fluorhydrique est complètement annulée par deux molécules d'acide borique. Ce correctif permet en même temps d'éviter l'attaque du verre des ampoules.

Ions ferriques

L'élimination des ions ferriques est difficile. Le meilleur procédé consiste à les

Bibliographie p. 174.

réduire en ions ferreux dont seulement des traces sont extraites. Le chlorure titaneux est un réducteur d'emploi particulièrement intéressant dans ce cas. Pour éliminer totalement l'action des ions fèrriques, nous avons recours aux deux opérations suivantes:

— Dans la solution initiale nous réduisons les ions ferriques par un large excès de chlorure titaneux. L'éther extrait une petite quantité d'ions ferreux.

— On agite l'éther avec une solution acide, en présence de chlorure titaneux. Les traces d'ions ferreux repassent dans la solution acide, sans se réoxyder.

En réduisant les ions ferriques par ce procédé, il est possible de doser les ions gallium dans une solution dixième-moléculaire en ion ferrique.

RÉACTIFS

— Phtalate acide de potassium R.P. dixième moléculaire: dissoudre 21 g de phtalate acide R.P. et 30 g d'acide borique R.P. par litre.

— Acide chlorhydrique pur 8 fois normal contenant 6 g d'acide borique R.P. par litre (dissoudre l'acide borique à chaud dans l'eau servant à la dilution).

— Acide chlorhydrique pur 5.6 fois normal, contenant 10 g d'acide borique R.P. par litre.

— Solution chloroformique d'oxine $2 \cdot 10^{-3}$ moléculaire: dissoudre 290 mg d'oxine R.P. par litre de chloroforme R.P.

— Chloroforme R.P.

— Chlorure titaneux R.P. à 15 %.

Conserver le réactif dans un petit flacon bien bouché, pour éviter son oxydation à l'air.

— Echelle de teintes fluorescente.

Préparer l'échelle de teintes de la façon suivante:

Verser à l'aide d'une semi-micro burette x ml d'une solution récemment préparée d'ions gallium $2 \cdot 10^{-5}$ moléculaire dans une ampoule à décanter de 50 ml. Ajouter 3 ml d'acide chlorhydrique décinormal, (20–x) ml de phtalate acide, et 8 ml de la solution chloroformique d'oxine. Agiter 5 minutes. Laisser décanter 1 minute. Rincer la douille de l'ampoule en soutirant 2 ml de la phase chloroformique. Verser 5 ml de cette dernière dans un tube à essais. Boucher le tube soigneusement. On prendra pour valeurs de x, les nombres suivants: 1.0–1.15–1.30–1.45–1.6–1.8–2.0–2.2–2.45–2.70–3.0.

L'échelle de teintes doit être conservée à l'obscurité lorsqu'elle n'est pas en usage. Elle est stable plusieurs mois. Il est utile de la vérifier tous les deux mois.

PRÉCAUTIONS GÉNÉRALES A OBSERVER POUR LE DOSAGE DU GALLIUM

Pour obtenir des résultats corrects, il est nécessaire d'observer les précautions suivantes:

Bibliographie p. 174.

Ampoules à décanter

Les robinets doivent être étanches sans être graissés. La vapeur d'éther exerce une pression qui favorise les fuites. Les hydrocarbures dont sont composées les graisses sont solubles dans l'éther et dans le chloroforme; ils sont fluorescents.

Agitations

Les agitations doivent être énergiques afin d'atteindre l'équilibre rapidement. Notre méthode a été établie en effectuant 160 à 170 battements énergiques par minute. Il est pratique d'utiliser une secoueuse mécanique.

Solutions d'ions gallium

Les solutions très diluées d'ions gallium ne se conservent pas. Les ions sont adsorbés par les parois des récipients et par les poussières; le titre des solutions baisse lentement. Une solution $2 \cdot 10^{-5}$ moléculaire d'ions gallium se conserve une semaine.

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL

Le dosage s'effectue dans de bonnes conditions lorsque la solution à analyser est environ $2 \cdot 10^{-5}$ moléculaire en ion gallium et que son p_H est supérieur ou égal à 1 (acidité dixième normale).

On peut en général réaliser ces conditions par concentration ou dilution appropriées.

Extraction du chlorure de gallium par l'éther

Verser à l'aide d'une semi-micro burette 2 ml de la solution à analyser dans une ampoule à décanter de 50 ml. Ajouter 2 ml environ de chlorure titaneux, 6.8 ml d'acide chlorhydrique 8 *N*, et 8 ml d'éther. Agiter 3 minutes. Laisser décanter une minute. Soutirer la phase aqueuse et la recueillir dans une deuxième ampoule de 50 ml. Ajouter dans la seconde ampoule 7 ml d'éther. Agiter 3 minutes. Soutirer la phase aqueuse. Joindre l'éther de la seconde ampoule à celui de la première. Rincer une fois la deuxième ampoule avec 2 ml d'éther. Les joindre à l'éther de la première ampoule. Ajouter environ 5 ml d'acide chlorhydrique 5.6 *N* et 0.5 ml de chlorure titaneux. Agiter 3 minutes. Soutirer la phase aqueuse. Ajouter dans l'ampoule 4 ml environ d'acide chlorhydrique 5.6 *N*. Agiter 3 minutes. Soutirer très soigneusement la phase aqueuse. Laisser égoutter la douille de l'ampoule, et rincer son extrémité avec de l'eau distillée.

Remarque. Les volumes de réactifs sont mesurés au moyen de petites éprouvettes graduées.

Extraction des ions gallium par une solution aqueuse de tampon phtalique

Verser 20 ml de la solution de phtalate acide dans une éprouvette graduée. Verser 7 ml environ de cette solution dans l'ampoule contenant l'éther. Agiter

3 minutes. Soutirer la phase aqueuse en la recueillant dans une troisième ampoule de 50 ml. Laisser égoutter la douille. Ajouter de nouveau à l'éther 7 ml environ de la solution de phtalate acide. Agiter 3 minutes. Soutirer la phase aqueuse en la recueillant dans la troisième ampoule. Ajouter dans cette dernière le reste de la solution de phtalate acide.

Extraction de l'oxinate de gallium par le chloroforme et dosage du gallium

Ajouter dans l'ampoule précédente 8 ml de la solution chloroformique d'oxine, à l'aide d'une burette. Agiter 5 minutes. Rincer la douille de l'ampoule en soutirant 2 ml de la phase chloroformique. Recueillir ensuite 5 ml de la phase chloroformique dans un tube à essais sec. Boucher le tube. Eclairer le tube à essai dans une chambre noire avec un faisceau de lumière ultraviolette, et comparer la fluorescence obtenue à celles des tubes étalons.

Résultats

La méthode proposée permet de doser 1.4 à 4.2 γ de gallium à 10 % près. Le dosage complet demande 45 minutes.

APPLICATIONS

Dosage du gallium dans les solutions d'aluminate

Les solutions industrielles d'aluminate proviennent de l'attaque par la soude, à chaud, et sous pression, des bauxites. Ces solutions contiennent de l'aluminate, des petites quantités de vanadium et de fer, et des traces de gallium et de titane. Le fer et le titane sont partiellement sous forme d'hydroxydes colloïdaux.

Les échantillons que nous avons analysés ont été acidifiés et dilués 50 fois. Ils contenaient environ 54 mg de gallium par litre. Le mode opératoire que nous avons indiqué s'applique sans changement.

Dosage du gallium dans les bauxites

Les bauxites françaises contiennent surtout de l'aluminium et du fer, sous forme d'oxydes; elles contiennent en outre de petites quantités de titane, silicium, calcium, alcalins et des traces de vanadium, manganèse, chrome et gallium.

La méthode que nous avons décrite s'applique avec quelques modifications.

Mode opératoire du dosage du gallium dans les bauxites. Attaque du minerai

Peser 2 g environ de bauxite finement pulvérisée. Les placer dans un bécher de 400 ml forme haute. Ajouter 25 ml d'acide sulfurique concentré (36 *N*), 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (12 *N*), 10 ml d'acide nitrique concentré (13 *N*) et 25 ml d'eau distillée.

Chauffer le bécher jusqu'à apparition de fumées blanches, puis 30 minutes au bain de sable. Après refroidissement, reprendre par 100 ml d'eau distillée.

Bibliographie p. 174.

Chauffer à 60° pendant 1 heure, et laisser décanter. Filtrer. Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml. Laver sommairement. Calciner le résidu dans un creuset de platine ou de silice, puis le fondre avec environ 10 fois son volume de pyrosulfate de potassium pur pulvérisé. Après refroidissement, placer le creuset dans un bécher de 250 ml. Ajouter environ 8 ml d'acide sulfurique ¼ (9 *N*) et 40 ml d'eau. Tiédir (ne pas faire bouillir pour éviter la précipitation de titane). Retirer le creuset, et le rincer à l'eau distillée. La silice reste seule insoluble. Filtrer en recueillant le filtrat dans la même fiole jaugée que précédemment. Laver le filtre. Compléter le volume à 250 ml, et homogénéiser.

Extraction du chlorure de gallium par l'éther

Prélever à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution. Les verser dans une ampoule à décanter de 50 ml. Ajouter environ 4 ml de chlorure titaneux, 11.5 ml d'acide chlorhydrique 8 *N*, et 18 ml d'éther. Agiter 3 minutes. Laisser décanter 1 minute. Soutirer la phase aqueuse et la recueillir dans une deuxième ampoule de 50 ml. Ajouter dans cette dernière 12 ml d'éther. Agiter 3 minutes. Soutirer la phase aqueuse. Joindre l'éther de la deuxième ampoule à celui de la première. Continuer le dosage suivant le mode opératoire général.

Les bauxites que nous avons analysées contenaient environ 2.5 mg de gallium pour 100 g de minerai sec.

Nous remercions la Compagnie ALAIS, FROGES et CAMARGUE, de l'aide matérielle qu'elle nous a fournie durant ce travail.

RÉSUMÉ

Nous décrivons une méthode de dosage des traces de gallium dans les bauxites et produits dérivés. Le gallium est dosé par fluorimétrie de l'oxinate de gallium en solution dans le chloroforme. Les ions gênants et les moyens de les éliminer sont étudiés.

La méthode permet de doser 1.4 à 4.2 γ de gallium à 10% près.

SUMMARY

A method for the estimation of gallium in bauxites and derived products has been described. The gallium is estimated fluorimetrically in chloroform solution as the oxinate. The interfering ions and the means of their removal have been studied.

The method allows the estimation of 1.4–4.2 γ of gallium with an accuracy of about 10%.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir beschreiben eine Methode zur Bestimmung der in den Bauxiten und deren Derivaten vorhandenen Galliumspuren. Das Gallium wird durch die Fluorimetrie des in Chloroform aufgelösten Galliumoxinats bestimmt. Die störenden Ionen und ihre Ausschaltungsmittel werden beschrieben.

Die Methode ermöglicht es 1.4 bis 4.2 γ Gallium mit einer Annäherung von 10% zu bestimmen.

Bibliographie p. 174.

BIBLIOGRAPHIE

[1] E. B. Sandell, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 13 (1941) 844 et *Anal. Chem.*, **19** (1947) 63.
[2] S. Lacroix, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 260.
[3] E. H. Swift, *J. Am. Ch. Soc.*, 46 (1924) 2375.
[4] D. C. Grahame et G. T. Seaborg, *J. Am. Ch. Soc.*, 60 (1938) 2524.

Reçu le 19 janvier 1948

PERMANENT INTERNATIONAL BUREAU OF ANALYTICAL CHEMISTRY OF HUMAN AND ANIMAL FOODS

The PERMANENT INTERNATIONAL BUREAU OF ANALYTICAL CHEMISTRY OF HUMAN AND ANIMAL FOODS (18, Avenue de Villars, Paris VII) desires information in regard to the official methods employed in each country for the analysis of food products and their components.

The International Bureau desires to be kept informed of the principal difficulties encountered in the application of the methods and the interpretation of the results as well as of the studies in course which are directed towards improvement of the methods.

In order to facilitate the comparison of the information obtained it is requested that the replies be submitted in accordance with the following outline which is based upon a chemical classification rather than on the components of the products.

I. METHOD OF TAKING STANDARD SAMPLES

Preparation of average samples, their preservation and mode of employment for analysis.

II. FUNDAMENTAL METHODS OF ANALYSIS. CALCULATION OF ERRORS AND APPROXIMATION

Fundamental macro- and micro-methods to be listed successively with their fields of applications, their degree of accuracy and comparative value, application of statistical methods in the evaluation of the results.

Physical macro- and micro-methods (optic, polarographic, electrometric, spectrographic electrophotometric-colorimetry, opacimetry, etc., manometric, densimetric, etc.).

Physico-chemical macro- and micro-methods (chromatographic).

Chemical macro- and micro-methods.

Biological macro- and micro-methods.

Physiological, etc.

III. SPECIAL METHODS IN PARTICULAR CASES

Application of the above methods to the study and determination of inorganic, organic constituents and organized components of food stuffs.

The methods used in each case to be prescribed as well as the variations to which the fundamental methods are subject in each case. In addition the methods which permit the revelation of frauds and adulterations in particular cases are indicated (for example: detection of added water in milk or wine and the presence of added sugar in wine, etc.).

A. Inorganic constituents

Study of the elements and components entering into the composition of foods.

Mineral constituents

1. Determination of water and dry solids.
2. Determination of ash, mineral elements, trace elements, normal, accidental or added, useful or harmful (iron, copper, bromide, boron, etc.).

B. Organic constituents

1. *Nitrogenous compounds*

Their different forms (ammonia, total nitrogen, protein nitrogen, amino nitrogen and nitrogen of amino, purines, alkaloids, their determination and mode of expression.)

2. *Alcohols, aldehydes and ketones*

Determination of ethyl, methyl, higher, etc. alcohols.
Determination of polyols: glycerol (consideration special for fats and glycerol of fermentation).
Sorbit (especially in fruit juices).
Separation and determination of aldehydes and ketones.
Give particular attention to brandy, liqueurs and fruit juice.

3. *Glucides (carbohydrates) and glucide compounds*

Determination of glucose, fructose, saccharose, lactose, maltose, dextrine and undetermined reducing substances.
Determination of pectic substances — determination of gelifying power.
Determination of uronic acid.
Determination of cellulose (in flours, per example).

4. *Organic acids*

Identification and determination of organic acids (malic, tartaric, citric, succinic, etc.) in fruit juices and fermented products.

5. *Lipids (fats)*

Identification and determination of the principal acids in fats.
Determination of the principal indexes (iodine, sulfocyanide, acetyl, brom, etc.).
Unsaponifiable constituents of fats (carbures, sterols, etc.).
Glycerol (see B, 2 : alcohols).

6. *Amino-acids, peptides and proteins*

Identification, separation and determination of the essential amino acids.
Separation and determination of proteins.

7. *Vitamins*

Methods of determination of different vitamins — Comparative value of the methods.

8. *Ferments*

Analysis of ferment preparations. Fermentation tests and their relation to the quality and preservation of foods.

9. *Hormones of foods*
10. *Biotics and antibiotics*
11. *Toxins*
12. *Essences, natural and synthetic*

C. Organic products

Yeasts, bacteria, molds.

1. *Yeasts contained in food stuffs or utilized in their preparation*
2. *Useful bacteria*
3. *Harmful bacteria*

Contamination and bacterial alteration of food stuffs.

4. *Molds*

IV. SPECIAL TECHNOLOGY

1. *Condiments, sweeting agents, aromatics and analogous substances*
2. *Artificial and natural coloring matters*
3. *Agglutinents and emulsifying agents*
4. *Antiseptics, preservative agents, insecticides*
5. *Diverse.*

Received January 20th, 1948

LE PHÉNOMÈNE DE DISMUTATION EN CHIMIE ANALYTIQUE

UTILISATION DE LA THÉORIE DE BRÖNSTED GÉNÉRALISÉE

par

R. GAUGUIN

Laboratoire de Chimie Analytique, Ecole de Physique
et de Chimie de Paris (France)

On sait que l'on peut considérer toutes les réactions en solution aqueuse, comme des échanges de particules (ions, protons, électrons[1]). Elles s'écrivent alors:

$$\text{Donneur}_1 + \text{Accepteur}_2 \rightleftarrows \text{Accepteur}_1 + \text{Donneur}_2$$

Ex.: $[\text{Hg(SCN)}_4]^{-2} + \text{Fe}^{+3} \rightleftarrows [\text{Hg(SCN)}_3]^- + [\text{Fe(SCN)}]^{+2}$ (échange d'ions SCN^-)

$$2\,\text{I}^- + 2\,\text{Fe}^{+3} \rightleftarrows \text{I}_2 + 2\,\text{Fe}^{+2}$$ (échange d'électrons)

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftarrows \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{NH}_4^+$$ (échange de protons)

Chaque réaction réelle est la somme de deux réactions fictives:

$$\text{Donneur}_1 \rightleftarrows \text{Accepteur}_1 + \text{P}$$
$$\text{Accepteur}_2 + \text{P} \rightleftarrows \text{Donneur}_2$$

(où P est la particule échangée)

Ex.:

$$2\,\text{I}^- \rightleftarrows \text{I}_2 + 2\,\varepsilon$$
$$2\,\text{Fe}^{+3} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows 2\,\text{Fe}^{+2}$$
$$2\,\text{I}^- + 2\,\text{Fe}^{+3} \rightleftarrows \text{I}_2 + 2\,\text{Fe}^{+2}$$

On peut appliquer alors à l'oxydo-réduction (échange d'électrons), aux réactions de formation de complexes (échanges d'ions) les raisonnements appliqués par Brönsted aux réactions acido-basiques (échanges de protons).

I. DÉFINITIONS

On appelle ampholyte tout corps capable de réagir à la fois comme donneur et comme accepteur,

Ex.: L'ion V^{+3} réagit comme oxydant et comme réducteur:

$$\text{V}^{+2} \rightleftarrows \text{V}^{+3} + \varepsilon$$
$$\text{V}^{+3} \rightleftarrows \text{V}^{+4} + \varepsilon$$

Bibliographie p. 204.

L'ion CO_3H^- réagit comme acide et comme base:

$$CO_3H_2 \rightleftarrows CO_3H^- + H^+$$
$$CO_3H^- \rightleftarrows CO_3^{-2} + H^+$$

L'ion $[Hg(SCN)_3]^-$ réagit comme donneur et comme accepteur de SCN^-:

$$[Hg(SCN)_4]^{-2} \rightleftarrows [Hg(SCN)_3]^- + SCN^-$$
$$[Hg(SCN)_3]^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2 + SCN^-$$

D'après ce que nous avons rappelé précédemment on peut écrire la réaction de l'ion ampholyte, considéré comme donneur, sur ce même ion considéré comme accepteur.

Par exemple: $V^{+3} + V^{+3} \rightleftarrows V^{+4} + V^{+2}$ ou $2\ V^{+3} \rightleftarrows V^{+4} + V^{+2}$. Ainsi l'ion V^{+3}, oxydant du système V^{+2}/V^{+3}, oxyde V^{+3}, réducteur du système V^{+3}/V^{+4}.

On écrit de même: $2\ CO_3H^- \rightleftarrows CO_3^{-2} + CO_3H_2$

$$2[Hg(SCN)_3]^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2 + [Hg(SCN)_4]^{-2}$$

D'une manière plus générale, si nous avons les deux systèmes

$$\text{Donneur}_1 \rightleftarrows \text{Ampholyte} + \text{P}$$
$$\text{Ampholyte} \rightleftarrows \text{Accepteur}_2 + \text{P}$$

nous pouvons écrire $2\ \text{Ampholyte} \rightleftarrows \text{Accepteur}_2 + \text{Donneur}_1$. Nous appelons cette réaction une dismutation.

Remarques: 1. Il peut figurer dans la dismutation d'autres particules que celle participant effectivement à la dismutation.

Exemple: les couples $2\ Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\ \varepsilon$

$$Cl_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows 2\ ClOH + 2\ H^+ + 2\ \varepsilon$$

permettent d'écrire la dismutation $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + ClOH + H^+$.

On voit que la particule intéressant la dismutation ne figure pas explicitement dans la réaction, au contraire des autres particules.

2. L'équilibre de dismutation existe toujours. Par exemple dans une solution de bicarbonate alcalin l'ion CO_3H^- est en équilibre avec une trace d'ions CO_3^{-2} et d'acide CO_3H_2.

$$2\ CO_3H^- \rightleftarrows CO_3H_2 + CO_3^{-2}$$

Lorsque l'un des ions produit par la dismutation disparaît par suite d'une autre réaction, la dismutation peut être déplacée plus ou moins vers la droite. Ainsi, en versant dans la solutions de bicarbonate, du chlorure de baryum, le carbonate de baryum précipite

$$CO_3^{-2} + Ba^{+2} \rightleftarrows CO_3Ba \downarrow$$

La dismutation que l'on peut alors écrire

$$2\ CO_3H^- + Ba^{+2} \rightleftarrows CO_3H_2 + CO_3Ba \downarrow$$

est fortement déplacée vers la droite.

Bibliographie p. 204.

Toutes les réactions secondaires possibles (formation de complexe, oxydo-réduction, échange de protons, etc.) qui font disparaître l'un des produits de la dismutation, ont évidemment le même effet.

Inversement, la précipitation de l'ampholyte (ou la participation à un complexe, etc.) peut déplacer l'équilibre vers la gauche.

Ceci est très important ; nous verrons par exemple que la formation de précipités et de complexes par les ions de l'eau peut expliquer l'absence de certaines valences d'un corps à l'état libre. Celles-ci peuvent seulement exister à l'état de complexe ou dans un sel insoluble.

II. PRÉVISION DES DISMUTATIONS

Dans ce paragraphe nous étudions dans quel sens se déplace la réaction de dismutation lorsqu'on met en présence l'ampholyte et ses produits de dismutation à l'activité unité. Nous verrons ensuite comment passer de ce cas particulier au cas général.

A. UNE SEULE PARTICULE EST MISE EN JEU

1. *La particule est un électron: dismutation électronique*

a. Soient les deux systèmes

$$\mathrm{Cu}\downarrow \rightleftarrows \mathrm{Cu}^{+} + \varepsilon$$
$$\mathrm{Cu}^{+} \rightleftarrows \mathrm{Cu}^{+2} + \varepsilon$$

Les deux couples oxydo-réducteurs sont caractérisés par leur potentiel normal d'oxydo-réduction E_1 et E_2

$$E = E_1 + 0.058 \log |\mathrm{Cu}^{+}| \qquad (1)$$

$$E = E_2 + 0.058 \log \frac{|\mathrm{Cu}^{+2}|}{|\mathrm{Cu}^{+}|} \qquad (2)$$

La réaction de dismutation $2\,\mathrm{Cu}^{+} \rightleftarrows \mathrm{Cu}^{+2} + \mathrm{Cu}\downarrow$ est caractérisée par sa constante d'équilibre $K = \frac{|\mathrm{Cu}^{+2}|}{|\mathrm{Cu}^{+}|^{2}}$.

Lorsque le système est en équilibre les deux équations (1) et (2) sont vérifiées simultanément.

On en déduit

$$\frac{E_1 - E_2}{0.058} = \log K$$

Ici $E_1 = 0^{\mathrm{v}}525$ et $E_2 = 0^{\mathrm{v}}165$; $\log K = 6$.

A l'équilibre le système Cu^{+2}, Cu^{+}, Cu est tel que $|\mathrm{Cu}^{+2}| = 10^{6}|\mathrm{Cu}^{+}|^{2}$. Autrement dit, le cuivre cuivreux est fortement dismuté. On peut dire que ceci est dû au déplacement de l'équilibre par l'insolubilité du cuivre métallique.

b. Au contraire soient les systèmes $Fe \downarrow \rightleftarrows Fe^{+2} + 2\,\varepsilon$

$$Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3} + \varepsilon$$

avec

$$E = E_1 + \frac{0.058}{2} \log |Fe^{+2}|$$

$$E = E_2 + 0.058 \log \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|}$$

La réaction de dismutation $3\,Fe^{+2} \rightleftarrows 2\,Fe^{+3} + Fe \downarrow$ a pour constante d'équilibre

$$K = \frac{|Fe^{+3}|^2}{|Fe^{+2}|^3}$$

On calcule $K = 10^{-41}$. La dismutation de Fe^{+2} n'existe pratiquement pas, c'est la réaction inverse qui se produit: l'ion Fe^{+3} réagit sur le fer métallique.

2. *La particule est un proton: dismutation protonique*

a. Soient les deux couples

$$C_2O_4H_2 \rightleftarrows C_2O_4H^- + H^+ \text{ de constante } K_1$$
$$C_2O_4H^- \rightleftarrows C_2O_4^{-2} + H^+ \text{ de constante } K_2$$

La réaction de dismutation $2\,C_2O_4H^- \rightleftarrows C_2O_4^{-2} + C_2O_4H_2$ a comme constante d'équilibre

$$K = \frac{|C_2O_4^{-2}|\ |C_2O_4H_2|}{|C_2O_4H^-|^2} = \frac{K_2}{K_1} \text{ ou } \log K = pK_1 - pK_2$$

Ici $pK_1 = 1.2$ $pK_2 = 4.1$ $\log K = -2.9$

A l'équilibre, il subsiste donc très peu de $C_2O_4^{-2}$ et $C_2O_4H_2$. L'ion $C_2O_4H^-$ est stable. Remarquons que, parallèlement aucune réaction secondaire ne fait disparaître les produits de la dismutation (v. ci-dessous la dismutation en présence d'ions Ca^{+2} qui précipitent $C_2O_4^{-2}$).

b. Au contraire les deux couples:

$$Hg^{+2}\text{ aq.} \rightleftarrows Hg\,OH^+\text{ aq.} + H^+ \qquad PK_1 = 2.7$$
$$Hg(OH)^+\text{ aq.} \rightleftarrows Hg(OH)_2 \downarrow + H^+ \qquad pK_2 = -0.7\ (?)$$

permettent d'écrire la dismutation

$$2\,Hg\,OH^+\text{ aq.} \rightleftarrows Hg^{+2}\text{ aq.} + Hg(OH)_2 \downarrow$$

La constante $K = \dfrac{|Hg^{+2}|}{|Hg\,OH^+|^2}$ de la dismutation se calcule comme précédemment: $\log K = pK_1 - pK_2 = 3.4$ ou $\dfrac{|Hg^{+2}|}{|Hg\,OH^+|^2} = 10^{3.4}$. La réaction de dismutation est toujours déplacée vers la droite, par suite de la précipitation de l'hydroxyde $Hg(OH)_2$.

3. *La particule est un ion: dismutation ionique*

Soient les deux couples

$$[Hg(SCN)_4]^{-2} \rightleftarrows [Hg(SCN)_3]^- + SCN^-$$
$$[Hg(SCN)_3]^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2 + SCN^-$$

caractérisées par leur constante d'équilibre K_1 et K_2. La dismutation est $2[Hg(SCN)_3] \rightleftarrows [Hg(SCN)_4]^{-2} + Hg(SCN)_2$.

Un calcul identique au précédent permet de calculer la constante K de la dismutation $\log K = pK_1 - pK_2$.

B. DEUX PARTICULES MISES EN JEU

1. *Dismutation électronique avec échange de protons*

Soient les deux couples oxydo-réducteurs

$$2\,Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\,\varepsilon \qquad (1)$$
$$Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl^+ + 2\,\varepsilon \qquad (2)$$

On peut leur faire correspondre comme précédemment la dismutation électronique $$Cl_2 \rightleftarrows Cl^- + Cl^+ \qquad (3)$$

L'ion Cl^+ trop acide n'existe pas à l'état libre en solution aqueuse, il donne la réaction secondaire:

$$Cl^+ + H_2O \rightleftarrows ClOH + H^+ \qquad (4)$$

On peut donc écrire la dismutation globale

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + ClOH + H^+ \qquad (5)$$

Cette dismutation a pour constante

$$K = \frac{|ClOH|\,|Cl^-|\,|H^+|}{|Cl_2|}$$

Soient E_1 et E_2 les potentiels normaux respectifs de la réaction (1) et de la réaction $Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,ClOH + 2\,\varepsilon + 2\,H^+$ (à partir desquelles, on peut écrire directement la dismutation, en pratique). Un calcul analogue aux précédents permet d'obtenir

$$\log K = \frac{E_1 - E_2}{0.058}$$

Appelons K' la constante de dismutation apparente $K' = \dfrac{|ClOH|\,|Cl^-|}{|Cl_2|}$ à un p_H donné. Nous pouvons écrire $\log K = \log K' - p_H$ donc

$$\log K' = \frac{E_1 - E_2}{0.058} + p_H$$

Bibliographie p. 204.

Nous pouvons encore écrire que la dismutation, dans les conditions normales, est déplacée vers la droite ou vers la gauche selon que K′ est supérieur ou inférieur à 1, c'est-à-dire que log K′ est supérieur ou inférieur à 0.

Le chlore est instable si log K′ > 0 c'est-à-dire si

$$\frac{E_1 - E_2}{0.058} + p_H > 0$$

Ici $E_1 = 1.63$ $E_2 = 1.41$ (2). Le chlore est dismuté au-dessus de p_H 3.8, il donne des ions Cl^- et ClOH. Au-dessous de ce p_H, au contraire l'hypochlorite oxyde le chlorure en chlore.

Remarque: La dismutation se produit par suite de la disparition des ions Cl^+ par formation du complexe ClOH.

Solution graphique: Nous avons vu que la réaction de dismutation du chlore peut être considérée comme l'oxydation de Cl_2 (réducteur du système Cl_2/ClOH) par Cl_2 (oxydant du système Cl_2/Cl^-).

La réaction est donc déplacée vers la droite lorsque le potentiel du deuxième couple est supérieur au potentiel du premier. Il suffit de tracer les courbes du potentiel normal apparent en fonction du p_H pour les deux couples (Fig. 1). Ces deux droites se coupent au point D, à p_H 3.8. Au-dessus de ce p_H les potentiels sont tels que la dismutation est déplacée vers la droite.

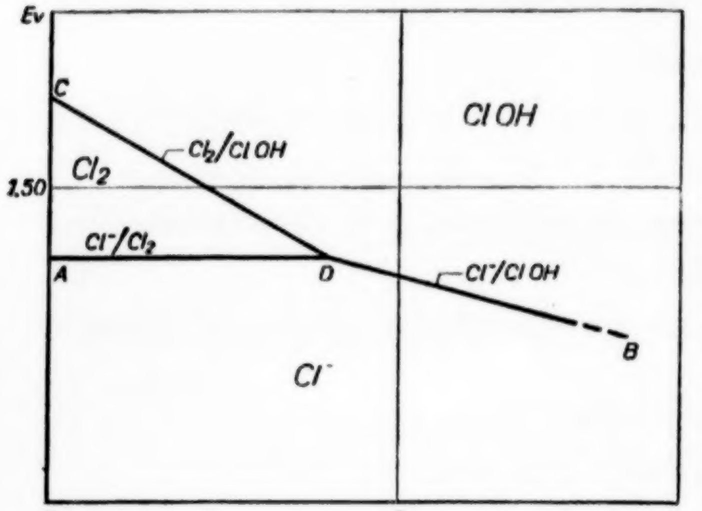


Fig. 1

Au point D les activités de Cl_2, Cl^-, et ClOH sont toutes égales à 1. La courbe du potentiel normal apparent du couple Cl^-/ClOH passe donc par D.

Domaine de prédominance: Au-dessus de la droite DB, le rapport $\frac{|ClOH|}{|Cl^-|}$ est plus grand que 1. Au-dessus de la droite CD, le rapport $\frac{|ClOH|^2}{|Cl_2|}$ est plus grand que 1.

A l'intérieur de l'angle CDB, le corps prédominant est ClOH. De même dans l'angle CDA, le corps prédominant est le chlore, et dans l'angle ADB l'ion Cl^-.

Conséquences pratiques: Nous n'en citerons que deux:

a. Dans les conditions normales, on peut prévoir par exemple que pour les p_H supérieures à 3.8 l'oxydation des chlorures se fera directement en hypochlorites et inversement.

b. Si une solution de $p_H > 3.8$ est saturée de chlore. Celui-ci se dismute selon la réaction vue précédemment avec libération d'ions H^+. Le p_H diminue jusqu'à ce qu'il arrive au voisinage de 3.8 p_H auquel la dismutation s'arrête.

Bibliographie p. 204.

Remarque: Les conclusions et les courbes ne sont utilisables que dans le domaine de validité des réactions écrites. Par exemple tout ce qui a été dit ci-dessus est valable seulement pour $p_H < 7.3$. Si $p_H > 7.3$ ClOH est ionisé en ClO^-.

2. *Dismutation électronique avec échange d'ions*

Les mêmes raisonnements s'appliquent à ce cas et aux cas suivants. Nous ne donnons que les résultats.

Couples oxydo-réducteurs: $Cu\downarrow \rightleftarrows Cu^+ + \varepsilon$
$Cu^+ \rightleftarrows Cu^{+2} + \varepsilon$
Dismutation primaire: $2\,Cu^+ \rightleftarrows Cu\downarrow + Cu^{+2}$
Réaction secondaire: $Cu^+ + Cl^- \rightleftarrows CuCl\downarrow$
Dismutation globale: $2\,CuCl\downarrow \rightleftarrows Cu\downarrow + Cu^{+2} + 2\,Cl^-$
$K = |Cu^{+2}|\,|Cl^-|^2$
$K' = |Cu^{+2}|$ avec $\log K' = \log K + 2\,pCl^-$
si $pCl^- = \text{colog}\,|Cl^-|$

Si E_1 et E_2 sont respectivement les potentiels normaux des couples

$$Cl^- + Cu\downarrow \rightleftarrows CuCl\downarrow + \varepsilon$$
$$CuCl\downarrow \rightleftarrows Cu^{+2} + \varepsilon + Cl^-$$

à partir desquels on peut écrire directement la dismutation globale, le calcul donne

$$\log K' = \frac{E_1 - E_2}{0.058} + 2\,pCl^-$$

La dismutation est déplacée vers la droite si $K' > 1$ ou $\log K' > 0$ c'est-à-dire si $pCl^- > \dfrac{E_2 - E_1}{2 \times 0.058}$. Ici $E_1 \sim 0.14$ et $E_2 \sim 0.55$.

Le chlorure cuivreux est dismuté lorsque $pCl^- > 3.5$.

Remarque: Nous trouvons ici le cas inverse du précédent. Le cuivre Cu^+ est dismuté ordinairement, sauf si cette valence est stabilisée par les ions Cl^- qui la précipitent.

Le problème peut être résolu graphiquement (Fig. 2). La figure fait apparaître les domaines de prédominance des ions.

Conséquences pratiques: Le chlorure cuivreux en présence d'une solution cuivrique, normale et de cuivre métallique n'est stable que si l'activité des ions Cl^- est supérieure à $10^{-3.5}$.

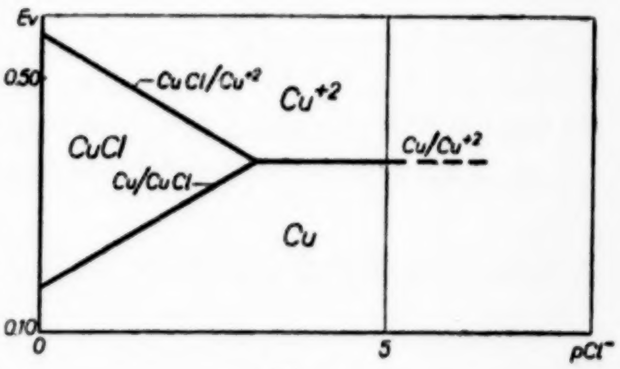


Fig. 2

Si on oxyde du cuivre, il passe directement à l'état cuivrique, si l'activité des ions Cl^- est inférieure à $10^{-3.5}$.

Bibliographie p. 204.

3. *Dismutation protonique avec échange d'électrons*

Couples acido-basiques: $SH_2 \rightleftarrows SH^- + H^+$
$SH^- \rightleftarrows S^{-2} + H^+$
Dismutation primaire: $2\ SH^- \rightleftarrows SH_2 + S^{-2}$
Oxydation secondaire $S^{-2} \rightleftarrows S\downarrow + 2\ \varepsilon$
Dismutation globale: $2\ SH^- \rightleftarrows SH_2 + S\downarrow + 2\ \varepsilon$
Cette dismutation est caractérisée par son potentiel E_D tel que

$$E = E_D + 0.029 \log \frac{|SH_2|}{|SH^-|^2}$$

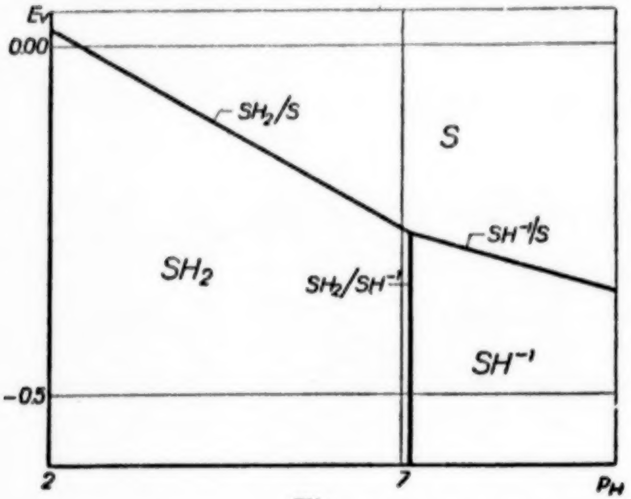


Fig. 3

Soient K_1 la constante de la réaction $SH_2 \rightleftarrows SH^- + H^+$ et E_2 le potentiel normal du couple $SH^- \rightleftarrows S\downarrow + 2\ \varepsilon + H^+$, (la dismutation globale peut s'écrire directement à partir de ces 2 systèmes).

On calcule $E_D = E_2 - 0.029\ pK_1$.

On définit d'autre part une constante apparente de dismutation

$$K' = \frac{|SH_2|}{|SH^-|^2} \qquad \log K' = \frac{E - E_D}{0.029}$$

donc $\log K' = pK_1 - \dfrac{E_2}{0.029} + \dfrac{E}{0.029}$.

La dismutation dans les conditions normales se produit lorsque $\log K' > 0$ soit $E > E_2 - 0.029\ pK_1$

Ici $E_2 \sim -0\overset{\text{v}}{.}08$ $pK_1 = 7.1$ donc $E > -0\overset{\text{v}}{.}28$.

Remarque: La dismutation est entraînée par l'oxydation de S^{-2}.

Solution graphique: On peut utiliser une solution graphique comme précédemment en remarquant que la dismutation se produit lorsque SH^- (considéré comme acide dans le couple SH^-/S) cède ses protons à SH^- (considéré comme base dans le système SH_2/SH^-), c'est-à-dire lorsque le p_H (dans les conditions normales) du couple SH^-/S tend à être inférieur au p_H imposé par le système SH_2/SH^-.

Les domaines de prédominance figurent sur la courbe (Fig. 3).

4. *Dismutation protonique avec échange d'ions Ca^{+2}*

Couples acido-basiques: $C_2O_4H_2 \rightleftarrows C_2O_4H^- + H^+$ (1)
$C_2O_4H^- \rightleftarrows C_2O_4^{-2} + H^+$
Dismutation primaire: $2\ C_2O_4H^- \rightleftarrows C_2O_4H_2 + C_2O_4^{-2}$
Réaction secondaire: $C_2O_4^{-2} + Ca^{+2} \rightleftarrows C_2O_4Ca\downarrow$
Dismutation globale: $2\ C_2O_4H^- + Ca^{+2} \rightleftarrows C_2O_4H_2 + C_2O_4Ca\downarrow$

Bibliographie p. 204.

Si K_1 est la constante du couple (1) et K_2 la constante du couple

$$C_2O_4H^- + Ca^{+2} \rightleftarrows C_2O_4Ca \downarrow + H^+.$$

Soit K la constante de la dismutation globale, on calcule $\log K = pK_1 - pK_2$.

Si $K' = \dfrac{|C_2O_4H_2|}{|C_4O_4H^-|^2}$ on a $\log K' = pK_1 - pK_2 - pCa^{+2}$.

Ici $pK_1 = 1.2$ $pK_2 = -4.5$ $\log K' = 5.7 - pCa^{+2}$

La dismutation est déplacée vers la droite (c'est-à-dire qu'il y a précipitation) lorsque $\log K' > 0$

soit $pCa^{+2} < 5.7$

Un mélange d'acide oxalique et d'oxalate acide de concentrations égales précipitent par l'ion Ca^{+2} dès que l'activité de celui-ci atteint $10^{-5.7}$. La précipitation de C_2O_4Ca entraîne la dismutation de $C_2O_4H^-$.

Solution graphique: Elle se traite comme le cas précédent et permet de déterminer les domaines de prédominance des ions (Fig. 4).

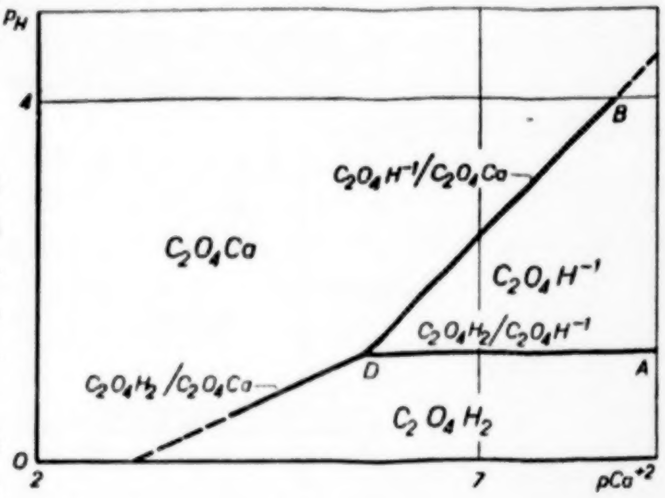


Fig. 4

Conséquences pratiques: La courbe CDB indique par exemple le p_H de précipitation de l'oxalate de Ca dans une solution normale de $C_2O_4H_2$ (ou $C_2O_4H^-$) pour une concentration de Ca^{+2} donnée.

5. *Dismutation ionique avec échange de protons*

Couples donneur-accepteur d'ions Ag^+: $[Ag(CN)_2]Ag \downarrow \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- + Ag^+$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows 2\,CN^- + Ag^+$$

Dismutation primaire: $2\,[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]Ag \downarrow + 2\,CN^-$

Réaction secondaire: $2\,CN^- + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,CNH$

Dismutation globale: $2\,[Ag(CN)_2]^- + 2\,H^+ \rightleftarrows [Ag(CN)_2]Ag \downarrow + 2\,CNH$

Celle-ci a pour constante $K = \dfrac{|CNH|^2}{|Ag(CN)_2^-|^2\ |H^{+1}|^2}$

avec $\log K = pK_1 - pK_2$.

Si K_1 est la constante de la réaction (1) et K_2 celle de la réaction

$$[Ag(CN)_2]^- + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,CNH + Ag^+.$$

La constante K' de dismutation apparente se définit par

$$K' = \frac{|CNH|^2}{|[Ag(CN)_2]^-|^2} \qquad \log K' = pK_1 - pK_2 - 2\,p_H$$

Ici $pK_2 = 2.5$ $pK_1 = 11.3$ $\log K' = 8.8 - 2\,p_H$

Bibliographie p. 204.

La dismutation, dans les conditions normales est déplacée vers la précipitation de $[Ag(CN)_2]Ag$, lorsque $\log K' > 0$ soit $p_H < 4.4$.

Remarque: La dismutation est entraînée par la transformation de la base CN^- en CNH.

Solution graphique: Elle découle du fait que la dismutation se produit lorsque $[Ag(CN)_2]^-$ (donneur d'ions Ag^+ dans le couple $Ag(CN)_2^-/CNH$) donne des ions Ag^+ à $[Ag(CN)_2]^-$ (accepteur d'ions Ag^+ dans le couple $[Ag(CN)_2]Ag/[Ag(CN)_2]^-$). Elle se produit lorsque le pAg^+ d'une solution normale d'ions $[Ag(CN)_2]^-$ en présence de $[Ag(CN)_2]Ag$ est inférieur à celui d'une solution d'ions $[Ag(CN)_2]^-$ et CNH.

On en déduit la courbe (Fig. 5) et les domaines de prédominence. (V. étude expérimentale (3)).

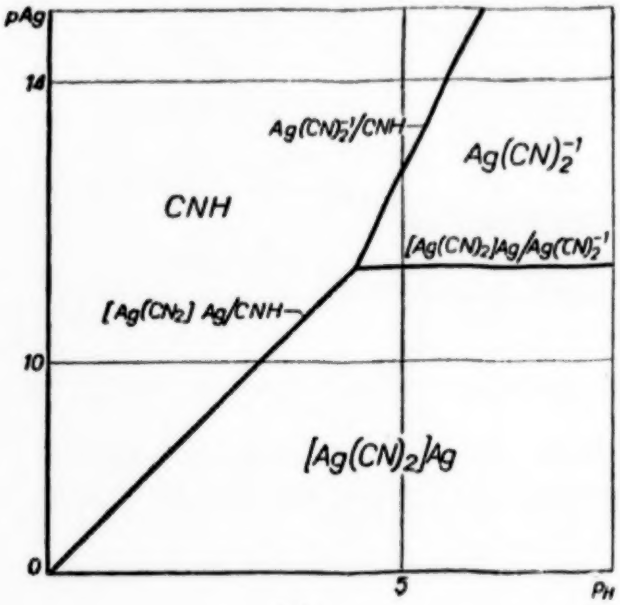


Fig. 5

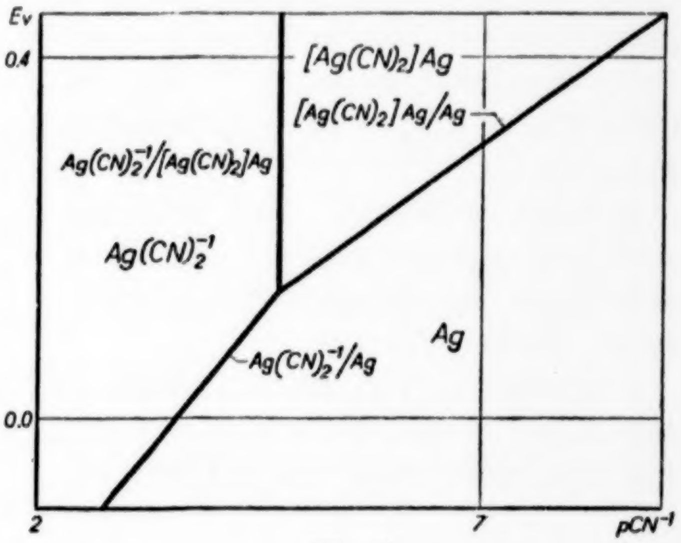


Fig. 6

6. *Dismutation ionique avec échange d'électrons*

Couples donneur-accepteur d'ions CN^-: $2[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]Ag\downarrow + 2\,CN^-$

$[Ag(CN)_2]Ag\downarrow \rightleftarrows 2\,Ag^+ + 2\,CN^-$

Dismutation primaire: $[Ag(CN)_2]Ag\downarrow \rightleftarrows Ag^+ + [Ag(CN)_2]^-$

Réduction secondaire: $Ag^+ + \varepsilon \rightleftarrows Ag\downarrow$

Dismutation globale: $[Ag(CN)_2]Ag\downarrow + \varepsilon \rightleftarrows Ag\downarrow + [Ag(CN)_2]^-$

Cette dismutation est caractérisée par son potentiel normal E_D tel que

$$E = E_D - 0.058 \log |[Ag(CN)_2]^-|.$$

Ce potentiel pourrait être calculé comme pour les autres méthodes. Il a été déterminé directement (3) $E_D = 0\overset{\mathrm{v}}{.}145$. La dismutation se produit lorsque $E < 0\overset{\mathrm{v}}{.}145$.

Solution graphique: Elle est donnée par la Fig. 6, sur laquelle sont représentés les domaines de prédominence des ions.

Conséquences pratiques: (V. page 201).

Bibliographie p. 204.

7. *Dismutation ionique avec échange d'un autre ion*

Dans l'état actuel de nos connaissances il est difficile de raisonner sur un cas concret, les complexes étant mal connus.

C. 3 PARTICULES MISES EN JEU

Nous ne traiterons qu'un exemple pour montrer le mode de raisonnement qui peut alors être généralisé au cas de n particules. Considérons une dismutation électronique avec échange de protons et d'ions Ag^+.

Couples oxydo-réducteurs: $Cl^- \rightleftarrows Cl^+ + 2\,\varepsilon$

$Cl^+ \rightleftarrows Cl^{+5} + 4\,\varepsilon$

Dismutation primaire: $3\,Cl^+ \rightleftarrows 2\,Cl^- + Cl^{+5}$

Réactions secondaires: $Cl^+ + H_2O \rightleftarrows ClOH + H^+$

$Cl^{+5} + 3\,H_2O \rightleftarrows ClO_3H + 5\,H^+$

$Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows ClAg\downarrow$

Dismutation globale: $3\,ClOH + 2\,Ag^+ \rightleftarrows 2\,ClAg\downarrow + ClO_3^- + 3\,H^+$

La dismutation globale peut être écrite directement à partir des réactions

$$ClAg\downarrow + H_2O \rightleftarrows ClOH + 2\,\varepsilon + Ag^+ + H^+$$
$$ClOH + 2\,H_2O \rightleftarrows ClO_3^- + 4\,\varepsilon + 5\,H^+$$

caractérisées respectivement par leur potentiel normal E_1 et E_2.

La constante de dismutation est

$$K = \frac{|ClO_3^-|\ \ |H^+|^3}{|ClOH|^3\ \ |Ag^+|^2}$$

On calcule $\log K = \dfrac{4\ (E_1 - E_2)}{0.058}$

Si K' est la constante de dismutation apparente

$$K' = \frac{|ClO_3^-|}{|ClOH|^2}$$

$$\log K' = \log K + 3\,p_H - 2\,pAg^+$$

$$\log K' = \frac{4\ (E_1 - E_2)}{0.058} + 3\,p_H - 2\,pAg^+ = 25.5 + 3\,p_H - 2\,pAg^+$$

Dans les conditions normales, la dismutation est déplacée vers la droite lorsque $\log K' > 0$.

La dismutation se produit lorsque $p_H > 1/3\ (2\,pAg^+ - 25.5)$.

Bibliographie p. 204.

Nous voyons que pratiquement ($1 > |Ag^+| > 10^{-5}$) la dismutation a toujours lieu, car la condition suffisante est $p_H > X$(avec $-5 > X > -8$).

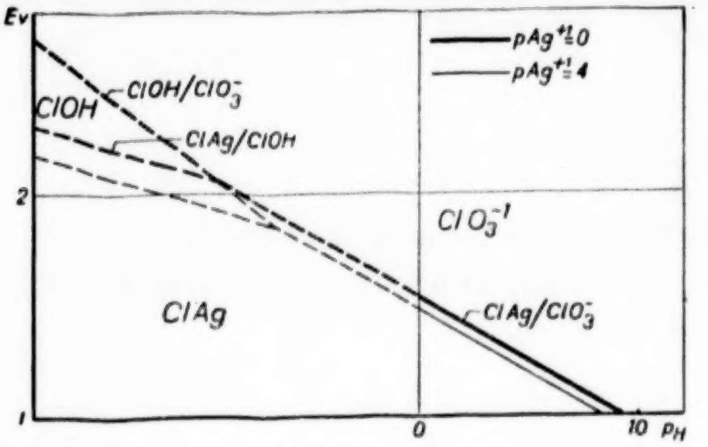


Fig. 7

Représentation graphique: Pour étudier ce cas, on fixe pAg^+ par exemple, et on étudie l'action du p_H. On est alors ramené à l'un des cas étudiés (dismutation électronique avec échange de protons).

Le système peut être représenté par trois droites dans le plan des cordonnées E, p_H (Fig. 7). Les domaines de prédominance des ions s'en déduisent immédiatement.

D. CAS DE PLUSIEURS RÉACTIONS SECONDAIRES

Lorsque 2 ou plusieurs particules participent simultanément (avec le même signe) aux deux couples initiaux, on peut écrire deux dismutations.

Ainsi les deux systèmes

$$Mn^{+2} + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2\downarrow + 2\,\varepsilon + 4\,H^+$$
$$MnO_2\downarrow + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 3\,\varepsilon + 4\,H^+$$

permettent d'écrire les deux dismutations

$$2\,MnO_2\downarrow \rightleftarrows Mn^{+2} + MnO_4^- + \varepsilon \qquad (1)$$

$$4\,H^+ + 5\,MnO_2\downarrow \rightleftarrows 3\,Mn^{+2} + 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O \qquad (2)$$

Dans la première réaction ce sont les ions H^+ libérés par l'acide MnO_2 qui sont fixés par la base MnO_2. Dans la deuxième réaction ce sont les électrons libérés par le réducteur MnO_2 qui sont fixés par l'oxydant MnO_2. Les 2 couples initiaux sont caractérisés par leur potentiel normal E_1 et E_2 tels que

$$E = E_1 + \frac{0.058}{2} \log \frac{|H^+|^4}{|Mn^{+2}|} \qquad (3)$$

$$E = E_2 + \frac{0.058}{3} \log |H^+|^4\,|MnO_4^-| \qquad (4)$$

La dismutation (1) est caractérisée par son potentiel

$$E = E_o + 0.058 \log |MnO_4^-|\,|Mn^{+2}|$$

On voit immédiatement que $E_o = 3\,E_2 - 2\,E_1$

La dismutation (1) se produit lorsque $E > 3\,E_2 - 2\,E_1$. La dismutation (2) est définie par sa constante $K = \dfrac{|MnO_4^-|^2\,|Mn^{+2}|^3}{|H^+|^4}$.

Bibliographie p. 204.

On calcule $\log K = \frac{6\,(E_1 - E_2)}{0.058}$.

On définit $K' = |MnO_4^-|^2\,|Mn^{+2}|^3$

$$\log K' = \log K - 4\,p_H = \frac{6\,(E_1 - E_2)}{0.058} - 4\,p_H$$

La dismutation (2) a lieu si $p_H < \frac{3\,(E_1 - E_2)}{2 \cdot 0.058}$

Les deux conditions $E > 3\,E_2 - 2\,E_1$ et $p_H < \frac{3\,(E_1 - E_2)}{2 \cdot 0.058}$ sont équivalentes.

En effet, les équations donnant le potentiel des deux réactions primitives sont toujours vérifiées, et le sont en particulier au point de dismutation.

L'équation (3) s'écrit dans les conditions normales ($|Mn^{+2}| = 1$)

$$E = E_1 + \frac{0.058}{2} \log |H^+|^4$$

ou

$$E = E_1 - (0.058 \times 2)\,p_H$$

Puisque $E > 3\,E_2 - 2\,E_1$ (1^{ère} condition) nous avons

$$E_1 - (0.058 \times 2)\,p_H > 3\,E_2 - 2\,E_1 \text{ ou } p_H > \frac{3\,(E_1 - E_2)}{2 \cdot 0.058}$$

ce qui est la deuxième condition.

Les deux conditions sont équivalentes; on démontre que ceci est toujours vrai, (ceci est dû à l'identité des courbes $E = f(p_H)$ et $p_H = f\,(E)$ dans les coordonnées E, p_H).

Les deux dismutations sont équivalentes; selon que la dismutation se fait par variation du p_H ou du potentiel, elle s'écrit selon la réaction (2) ou (1).

Ce cas se produit chaque fois qu'aucune droite DA, DB, DC n'est parallèle aux axes.

III. SYSTÈMES ANALOGUES AUX DISMUTATIONS

Soient les 2 systèmes

$$Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3} + \varepsilon$$

$$3\,H_2O + Fe^{+3} \rightleftarrows Fe(OH)_3 \downarrow + 3\,H^+$$

Le premier est caractérisé par son potentiel E_1 et le deuxième par sa constante d'équilibre K_2:

$$E = E_1 + 0.058 \log \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|} \text{ et } \frac{|H^+|^3}{|Fe^{+3}|} = K_2$$

Ces deux systèmes ne peuvent donner lieu à une dismutation, puisqu'ils ne mettent pas en jeu la même particule.

Bibliographie p. 204.

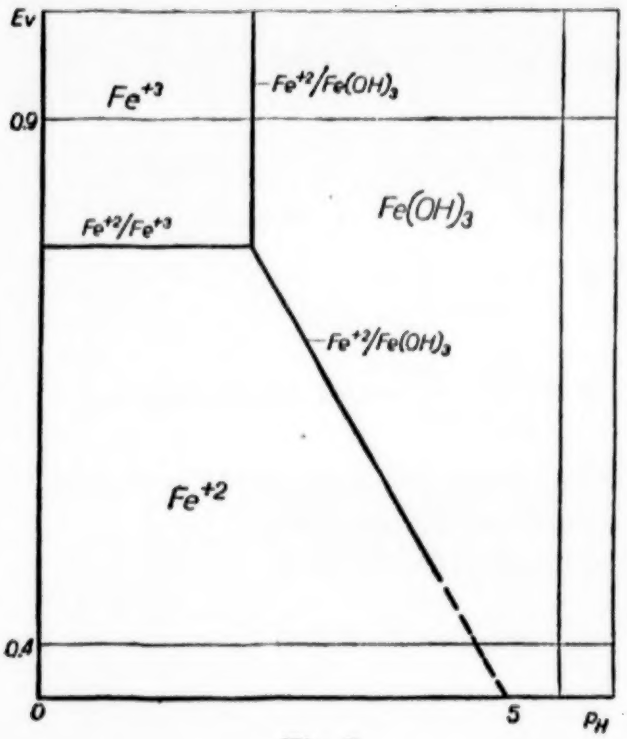
Etudions la deuxième réaction. Dans les conditions normales ($|Fe^{+3}| = 1$), la précipitation a lieu pour

$$|H^+|^3 < K_2 \, |Fe^{+3}| = K_2$$

c'est-à-dire $p_H > 1/3 \, pK_2$.

L'équation donnant les conditions dans lesquelles la réaction est déplacée vers la droite, est analogue aux équations déjà obtenues. D'autre part, lorsque ces conditions sont réalisées le corps intermédiaire est instable comme dans le cas d'une dismutation réelle.

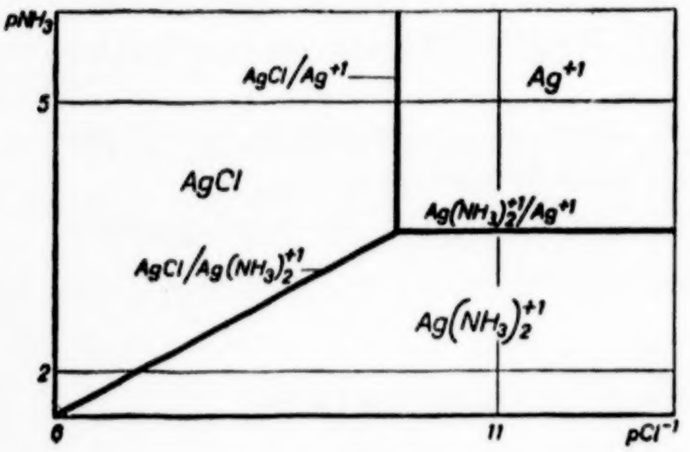
L'analogie peut être poussée jusque dans la représentation graphique (courbes en étoile à partir desquelles on peut également prévoir les domaines de prédominance) (Fig. 8). Nous donnons deux autres exemples de ces systèmes:



Ev
0.9
0.4
0
5
p_H
Fe+3
Fe+2/Fe(OH)3
Fe+2/Fe+3
Fe(OH)3
Fe+2/Fe(OH)3
Fe+2

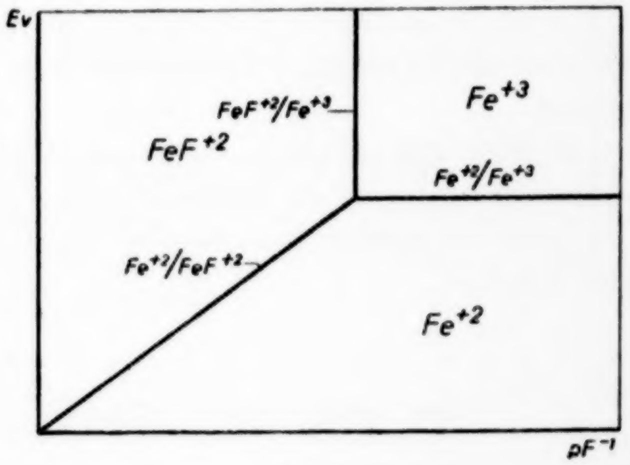
Fig. 8

$$\left.\begin{array}{l}[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3 \\ Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow\end{array}\right\}\text{Fig. 9} \qquad \left.\begin{array}{l}Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3} + \varepsilon \\ F^- + Fe^{+3} \rightleftarrows FeF^{+2}\end{array}\right\}\text{Fig. 10}$$



pNH3
5
2
0
11
pCl-1
AgCl/Ag+1
Ag+1
AgCl
Ag(NH3)2+1/Ag+1
AgCl/Ag(NH3)2+1
Ag(NH3)2+1

Fig. 9



Ev
FeF+2/Fe+3
Fe+3
FeF+2
Fe+2/Fe+3
Fe+2/FeF+2
Fe+2
pF-1

Fig. 10

IV. FORMULE GÉNÉRALE

On peut exprimer les conditions de dismutation des divers cas possibles (différentes particules, dismutation réelle ou réactions analogues) par la même formule.

On introduit la notion de p ε (cologarithme d'une concentration fictive en électron (4) dans les réactions d'oxydo-réduction).

Bibliographie p. 204.

La réaction $m\ Ox + h\ \varepsilon \rightleftarrows n\ Red$ est caractérisée alors par son potentiel normal E_1:

$$E = E_1 + \frac{0.058}{h} \log \frac{|Ox|^m}{|Red|^n}$$

$$\text{ou par son } pK_1 \text{ avec } K_1 = \frac{|Ox|^m\ |\varepsilon|^h}{|Red|^n}$$

On montre que $p\,\varepsilon = \dfrac{E}{0.058}$ et $pK_1 = \dfrac{h\,E_1}{0.058}$

Les réactions d'oxydo-réduction sont alors étudiées comme les réactions d'échange d'autres particules.

Si on considère les deux réactions

$$a_{11}\,A_1 \rightleftarrows a_{21}\,A_2 + p_{11}\,P_1 + p_{21}\,P_2 + p_{31}\,P_3 + \ldots.$$

$$a_{22}\,A_2 \rightleftarrows a_{32}\,A_3 + p_{12}\,P_1 + p_{22}\,P_2 + p_{32}\,P_3 + \ldots.$$

où P_n représente une sorte de particule.

On démontre que la dismutation due à la particule P_1

$$(a_{22}\,p_{11} + a_{21}\,p_{12})A_2 \rightleftarrows a_{11}\,p_{12}\,A_1 + a_{32}\,p_{11}\,A_3 + (p_{22}\,p_{11} - p_{21}p_{12})P_2 + (p_{32}\,p_{11} - p_{31}\,p_{12})P_3 + \ldots$$

est déplacée vers la droite lorsqu'on mélange les corps A_1, A_2 et A_3 à l'activité unité, si

$$p_{11}pK_2 - p_{12}pK_1 - (p_{22}p_{11} - p_{21}p_{12})pP_2 - (p_{32}p_{11} - p_{32}p_{12})pP_3 - \ldots. < 0$$

pK_1 et pK_2 représentent les cologarithmes des constantes des deux réactions et pP_n le cologarithme des concentrations (ou plus exactement des activités) de la particule P_n.

Les couples de systèmes analogues aux dismutations correspondent au cas où dans chaque paire de coefficient p_{n1} et p_{n2} l'un des deux est nul.

Cette formule permet de prévoir qu'il existe des cas où 2 particules sont mises en jeu dans les 2 réactions primitives sans que la concentration de l'une des deux puisse être utilisée pour agir sur la dismutation.

Ceci est réalisé lorsque $p_{22}p_{11} - p_{21}p_{12} = 0$

Il reste alors $p_{11}pK_1 - p_{12}pK_2 < 0$

Exemple: $ClOH + H_2O \rightleftarrows ClO_2H + 2\,\varepsilon + 2\,H^+$
$ClO_2H + H_2O \rightleftarrows ClO_3H + 2\,\varepsilon + 2\,H^+$

La dismutation s'écrit $2\,ClO_2H \rightleftarrows ClOH + ClO_3H$

Elle est indépendante du p_H (ou du potentiel).

Bibliographie p. 204.

V. CAS DE DISMUTATIONS SUCCESSIVES

A. UNE SEULE PARTICULE

1. *Exemple de l'acide phosphorique:* Soient les réactions

$$\begin{array}{llll} PO_4H_3 \rightleftarrows PO_4H_2^- + H^+ & (A) & pK_1 = 2.2 \\ PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4H^{-2} + H^+ & (B) & pK_2 = 7.2 \\ PO_4H^{-2} \rightleftarrows PO_4^{-3} + H^+ & (C) & pK_3 = 12.3 \end{array}$$

Les réactions A et B d'une part, B et C, d'autre part permettent d'écrire deux dismutations

$$2\,PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4H_3 + PO_4H^{-2} \text{ avec } K = \frac{|PO_4H_3|\,|PO_4H^{-2}|}{|PO_4H_2^-|^2}$$

et

$$2\,PO_4H^{-2} \rightleftarrows PO_4H_2^- + PO_4^{-3} \text{ avec } K' = \frac{|PO_4H_2^-|\,|PO_4^{-3}|}{|PO_4H^{-2}|^2}$$

Comme précédemment on peut calculer

$$\log K = pK_1 - pK_2 = 2.2 - 7.2 = -5.0$$
$$\log K' = pK_2 - pK_3 = 7.2 - 12.3 = -5.1$$

Puisque log K et log K' sont négatifs les dismutations sont déplacées vers la gauche, c'est-à-dire que, d'une part, $PO_4H_2^-$ est stable vis-à-vis de PO_4H_3 et PO_4H^{-2} et, d'autre part, PO_4H^{-2} l'est vis-à-vis de $PO_4H_2^-$ et PO_4^{-3}.

Pour connaître les stabilités absolues il faut écrire la dismutation des ions intermédiaires en corps stables (ne présentant pas de dismutation).

a. Soient alors les réactions $PO_4H_3 \rightleftarrows PO_4H_2^- + H^+$

$$PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4^{-3} + 2\,H^+$$

La dismutation s'écrit $3\,PO_4H_2^- \rightleftarrows 2\,PO_4H_3 + PO_4^{-3}$.

Le calcul montre que

$$k = \frac{|PO_4^{-3}|\,|PO_4H_3|^2}{|PO_4H_2^-|^3} = \frac{K_2K_3}{K_1^2} = 10^{-15.1}$$

ou $\log k = 2\,pK_1 - pK_2 - pK_3 = -15.1$
log k est négatif donc $PO_4H_2^-$ est stable.

Remarquons que la condition de stabilité peut s'écrire

$$pK_1 < \frac{pK_2 + pK_3}{2}$$

b. De même les réactions $PO_4H_3 \rightleftarrows PO_4H^{-2} + 2\,H^+$

$$PO_4H^{-2} \rightleftarrows PO_4^{-3} + H^+$$

permettent d'écrire une dismutation globale

$$3\,PO_4H^{-2} \rightleftarrows 2\,PO_4^{-3} + PO_4H_3 \text{ dont la constante est } k'.$$

Bibliographie p. 204.

$$k' = \frac{|PO_4^{-3}|^2\ |PO_4H_3|}{|PO_4H^{-2}|^3} = \frac{K_3^2}{K_1\ K_2} = 10^{-15}$$

donc $\log k' = pK_1 + pK_2 - 2\ pK_3$.

PO_4H^{-2} est stable parce que $\log k' < 0$.

$$\text{ou } pK_3 < \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

2. *Exemple de l'ion Al^{+3} aq.:* Soient les réactions

$$\begin{array}{rlr}
Al^{+3}aq. \rightleftarrows AlOH^{+}aq. + H^{+} & & pK_1 = \ \ 4.9 \\
AlOH^{+}aq. \rightleftarrows AlO^{+}aq. + H^{+} & & pK_2 = \ \ 7.0 \\
AlO^{+}aq. \rightleftarrows AlO_2H\ aq. \downarrow + H^{+} & & pK_3 = -3.9 \\
AlO_2H\ aq. \downarrow \rightleftarrows AlO_2^{-}aq. + H^{+} & & pK_4 = 11.0
\end{array}$$

On peut écrire 3 dismutations

$$2\ AlOH^{+}aq. \rightleftarrows Al^{+3}aq. + AlO^{+}aq. \qquad K = \frac{|Al^{+3}aq.|\ |AlO^{+}aq.|}{|AlOH^{+}|^2}$$

$$2\ AlO^{+}aq. \rightleftarrows AlOH^{+}aq. + AlO_2H\ aq. \downarrow \qquad K' = \frac{|AlOH^{+}aq.|}{|AlO^{+}|^2}$$

$$2\ AlO_2H\ aq. \downarrow \rightleftarrows AlO^{+}aq. + AlO_2^{-}aq. \qquad K'' = |AlO^{+}aq.|\ |AlO_2^{-}aq.|$$

On calcule $\log K = pK_1 - pK_2 = -\ 2.1$

$\log K' = pK_2 - pK_3 = 10.9$

$\log K'' = pK_3 - pK_4 = -\ 14.9$

On en déduit que $AlOH^{+}$aq. est stable vis-à-vis de Al^{+3}aq. et AlO^{+}aq.; AlO^{+}aq. instable vis-à-vis de $AlOH^{+}$aq. et AlO_2H; AlO_2H est stable vis-à-vis de AlO^{+} et AlO_2^{-}.

L'instabilité de AlO^{+}aq. peut entraîner l'instabilité de $AlOH^{+}$aq., si elle est suffisamment grande.

Pour préciser ces stabilités, nous écrivons les dismutations globales en ions stables (les corps extrêmes Al^{+3}aq. et AlO_2^{-}aq.).

a. Les 2 réactions $Al^{+3}aq. \rightleftarrows AlOH^{+2}aq. + H^{+}$

$AlOH^{+2}aq. \rightleftarrows AlO_2^{-}aq. + 3\ H^{+}$

permettent d'écrire la dismutation

$$4\ AlOH^{+2}aq. \rightleftarrows 3\ Al^{+3}aq. + AlO_2^{-}aq. \text{ et nous avons}$$

$$k = \frac{|Al^{+3}aq.|^3\ |AlO_2^{-}aq.|}{|AlOH^{+2}aq.|^4} = \frac{|Al^{+3}aq.|^3}{|AlOH^{+}aq.|^3\ |H^{+}|^3} \times \frac{|H^{+}|}{|AlO^{+}aq.|} \times \frac{|AlO^{+}aq.|\ |H^{+}|}{|AlOH^{+2}|} \times |H^{+}|\ |AlO_2^{-}aq.| = \frac{K_2K_3K_4}{K_1^3}.$$

$\log k = 3\ pK_1 - pK_2 - pK_3 - pK_4 = +\ 0.6.$

Puisque $\log k > 0$ l'ion $AlOH^{+2}aq.$ est instable. La condition $\log k > 0$ peut s'écrire $pK_1 > 1/3\ (pK_2 + pK_3 + pK_4)$.

b. Les 2 réactions

$$Al^{+3}aq. \rightleftarrows AlO^{+}aq. + 2\ H^{+}$$
$$AlO^{+}aq. \rightleftarrows AlO_2^{-}aq. + 2\ H^{+}$$

permettent d'écrire: $2\ AlO^{+}aq. \rightleftarrows Al^{+3}aq. + AlO_2^{-}$

Comme ci-dessus on peut calculer

$$k' = \frac{|Al^{+3}aq.|\ |AlO_2^{-}aq.|}{|AlO^{+}aq.|^2} = \frac{K_3K_4}{K_1K_2} \text{ ou } \log k' = pK_1 + pK_2 - pK_3 - pK_4 = +\ 4.8$$

On en conclut que $AlO^{+}aq.$ est très instable. La condition $\log k' > 0$ s'écrit $pK_1 + pK_2 > pK_3 + pK_4$.

c. Aux 2 réactions

$$Al^{+3}aq. \rightleftarrows AlO_2H\ aq. \downarrow + 3\ H^{+}$$
$$AlO_2H\ aq. \downarrow \rightleftarrows AlO_2^{-}aq. + H^{+}$$

correspond la dismutation $4\ AlO_2H\ aq. \downarrow \rightleftarrows Al^{+3}aq. + 3\ AlO_2^{-}aq.$

Elle a pour constante $k'' = |Al^{+3}aq.|\ |AlO_2^{-}aq.| = \dfrac{K_4^3}{K_1K_2K_3}$

$$\log k'' = pK_1 + pK_2 + pK_3 - 3\ pK_4 = -\ 25$$

Donc AlO_2H est très stable. La condition $\log k'' < 0$ se traduit par

$$1/3\ (pK_1 + pK_2 + pK_3) < pK_4$$

Remarques: D'une manière générale si nous avons n réactions successives mettant en jeu chacune un proton (ou un ion) représenté par P:

$$A_1 \rightleftarrows A_2 + P$$
$$A_2 \rightleftarrows A_3 + P$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$A_{n-1} \rightleftarrows A_n + P$$

l'intermédiaire A_i est stable lorsque la moyenne des pK des $i - 1$ premières réactions est inférieure à la moyenne des autres pK.

Si la particule est un électron, la règle est identique en utilisant les potentiels normaux.

B. CAS DE PLUSIEURS PARTICULES

1. *Exemple du chlore*: Nous avons les réactions

$$2\ Cl^{-} \rightleftarrows Cl_2 + 2\ \varepsilon \qquad E_0 = 1^{\mathrm{v}}.41^{*}$$
$$Cl_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows 2\ ClOH + 2\ \varepsilon + 2\ H^{+} \qquad E_1 = 1^{\mathrm{v}}.63$$
$$ClOH + H_2O \rightleftarrows ClO_2H + 2\ \varepsilon + 2\ H^{+} \qquad E_2 = 1^{\mathrm{v}}.63$$
$$ClO_2H + H_2O \rightleftarrows ClO_3^{-} + 2\ \varepsilon + 3\ H^{+} \qquad E_3 = 1^{\mathrm{v}}.23$$
$$ClO_3^{-} + H_2O \rightleftarrows ClO_4^{-} + 2\ \varepsilon + 2\ H^{+} \qquad E_4 = 1^{\mathrm{v}}.00$$

---

* Les potentiels indiqués sont des potentiels calculés (2).

Bibliographie p. 204.

Comme dans le cas de l'aluminium nous étudions la stabilité vraie des ions au moyen des dismutations globales.

$$4\ Cl_2 + 4\ H_2O \rightleftarrows 7\ Cl^- + ClO_4^- + 8\ H^+ \qquad D_1$$
$$4\ ClOH \rightleftarrows 3\ Cl^- + ClO_4^- + 4\ H^+ \qquad D_2$$
$$2\ ClO_2H \rightleftarrows Cl^- + ClO_4^- + 2\ H^+ \qquad D_3$$
$$4\ ClO_3^- \rightleftarrows Cl^- + 3\ ClO_4^- \qquad D_4$$

Nous calculons les constantes

$$K_1 = \frac{|Cl^-|^7\ |ClO_4^-|\ |H^+|^8}{|Cl_2|^4} \qquad K_2 = \frac{|Cl^-|^3\ |ClO_4^-|\ |H^+|^4}{|ClOH|^4}$$

$$K_3 = \frac{|Cl^-|\ |ClO_4^-|\ |H^+|^2}{|ClO_2H|^2} \qquad K_4 = \frac{|Cl^-|\ |ClO_4^-|^3}{|ClO_3^-|^4}$$

puis les constantes apparentes K'_1, K'_2, K'_3, K'_4, comme précédemment. Le calcul nous donne $\log K_1 = \dfrac{7\ E_0 - E_1 - 2\ E_2 - 2\ E_3 - 2\ E_4}{0.058} = 9.0$

$$\log K'_1 = \log K_1 + 8\ p_H = 9.0 + 8\ p_H$$

Le chlore se dismute en Cl^- et ClO_4^- (selon D_1) lorsque $p_H > -1.12$.

De même $\log K_2 = \dfrac{3\ E_0 + 3\ E_1 - 2\ E_4 - 2\ E_3 - 2\ E_2}{0.058} = 20.7$

$$\log K'_2 = 20.7 + 4\ p_H$$

ClOH se dismute en Cl^- et ClO_4^- lorsque $p_H > -5.17$

$$\log K_3 = \frac{E_0 + E_1 + 2\ E_2 - 2\ E_3 - 2\ E_4}{0.058} = 31.7$$

$$\log K'_2 = 31.7 + 2\ p_H$$

ClO_2H se dismute en Cl^- et ClO_4^- lorsque $p_H > -15.8$

$$\log K_4 = \frac{E_0 + E_1 + 2\ E_2 + 2\ E_3 - 6\ E_4}{0.058} = 47.6$$

$$\log K'_4 = 47.6$$

ClO_3^- se dismute en Cl^- et ClO_4^- quel que soit le p_H. En conclusion, dès que le p_H est supérieur à -0.15, Cl_2 se dismute en Cl^- et ClO_4^-. Il ne peut se dismuter en donnant des ions intermédiaires puisque ceux-ci sont instables (ils se dismutent à un p_H plus bas). On ne peut donc observer à l'état stable, dans le domaine usuel de p_H que les ions Cl_2, Cl^-, et ClO_4^-. Pratiquement les autres composés sont observables grâce à la lenteur de leur dismutation.

Remarque: Cette instabilité des ions intermédiaires est due à ce que E_4 est suffisamment petit par rapport aux autres potentiels normaux.

Bibliographie p. 204.

2. *Exemple du phosphate ammoniaco-magnésium:* Nous avons les réactions

$$\begin{array}{rll} PO_4H_3 \rightleftarrows PO_4H_2^- + H^+ & pK_1 = & 2.2 \\ PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4H^{-2} + H^+ & pK_2 = & 7.2 \\ PO_4H^{-2} \rightleftarrows PO_4^{-3} + H^+ & pK_3 = & 12.3 \\ Mg^{+2} + NH_4^+ + PO_4^{-3} \rightleftarrows PO_4MgNH_4 \downarrow & pK_4 = & -12.6 \end{array}$$

Un raisonnement analogue à celui du chlore montre que chaque intermédiaire peut être stable. Nous opérons alors de la façon suivante:

a. Les réactions $PO_4H_3 \rightleftarrows PO_4H_2^- + H^+$ (1)

$$Mg^{+2} + NH_4^+ + PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4MgNH_4 \downarrow + 2\ H^+ \qquad (2)$$

permettent d'écrire la dismutation

$$Mg^{+2} + NH_4^+ + 3\ PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4MgNH_4 \downarrow + 2\ PO_4H_3$$

Soit K la constante de cette dismutation:

$$K = \frac{|PO_4H_3|^2}{|PO_4H_2^-|^3\ |Mg^{+2}|\ |NH_4^+|} = \frac{K_2K_3K_4}{K_1^2}$$

Si $K' = \dfrac{|PO_4H_3|^2}{|PO_4H_2^-|^3}$ on a $\log K' = 2\ pK_1 - pK_2 - pK_3 - pK_4 - pMg^{+2} - pNH_4^+$

$$= -\ 2.5 - pMg^{+2} - pNH_4^+$$

La dismutation de $PO_4H_2^-$ (précipitation de PO_4MgNH_4) se produit lorsque $\log K' > 0$ soit $pMg^{+2} + pNH_4^+ < -2.5$.

b. De la même façon les réactions

$$PO_4H_2^- \rightleftarrows PO_4H^{-2} + H^+ \qquad (3)$$

$$Mg^{+2} + NH_4^+ + PO_4H^{-2} \rightleftarrows PO_4MgNH_4 \downarrow + H^+ \qquad (4)$$

permettent d'écrire $Mg^{+2} + NH_4^+ + 2\ PO_4H^- \rightleftarrows PO_4H_2^- + PO_4MgNH_4 \downarrow$ et un raisonnement identique au précédent montre que la dismutation de PO_4H^{-2} se produit lorsque

$$pMg^{+2} + pNH_4^+ < pK_2 - pK_3 - pK_4 = 7.5$$

Les deux réactions $PO_4H^{-2} \rightleftarrows PO_4^{-3} + H^+$ (5)

$$NH_4^+ + Mg^{+2} + PO_4^{-3} \rightleftarrows PO_4MgNH_4 \qquad (6)$$

forment un système analogue à une dismutation. La précipitation de PO_4MgNH_4 se produit pour $pMg^{+2} + pNH_4^+ < 12.6$.

Remarque: Ceci est théorique. Il faudrait, en effet, tenir compte du p_H élevé imposé par la réaction (5), entraînant la précipitation de $Mg(OH)_2$ et la dissociation de NH_4^+. Pratiquement notre raisonnement reste valable pour les $p_H < 9$.

Solution graphique: Ce système met en jeu des dismutations protoniques avec échange de deux ions: Mg^{+2} et NH_4^+.

Bibliographie p. 204.

Afin d'obtenir une représentation graphique simple il suffit de fixer arbitrairement l'activité d'un de ces deux ions. Nous posons $pNH_4^+ = 0$. Nous sommes alors ramené à une dismutation protonique avec échange d'ions Mg^{+2}.

Les réactions (1) et (2) sont caractérisées par leur constante

$$K_1 = \frac{|PO_4H_2^-|\,|H^+|}{|PO_4H_3|} = 10^{-2.2} \qquad K'_2 = \frac{|H^+|^2}{|Mg^{+2}|\,|NH_4^+|\,|PO_4H_2^-|} = 10^{-6.9}$$

Les courbes $E = f(p_H)$ sont des droites d'équation

$$p_H = pK_1 + \log\frac{|PO_4H_2^-|}{|PO_4H_3|} = 2.2 + \log\frac{|PO_4H_2^-|}{|PO_4H_3|} \qquad \text{(réaction 1)}$$

$$\text{et } p_H = 1/2\ pK'_2 - 1/2 \log|Mg^{+2}|\,|NH_4^+| - 1/2 \log|PO_4H_2^-| \qquad \text{(réaction 2)}$$

$$= 3.45 + 1/2\ (pMg^{+2} + pNH_4^+) - 1/2 \log PO_4H^-_2$$

Dans les conditions normales et avec $|NH_4^+| = 1$, les 2 droites ont pour équation $p_H = 2.2$ et $p_H = 3.45 + 1/2\ pMg^{+2}$.

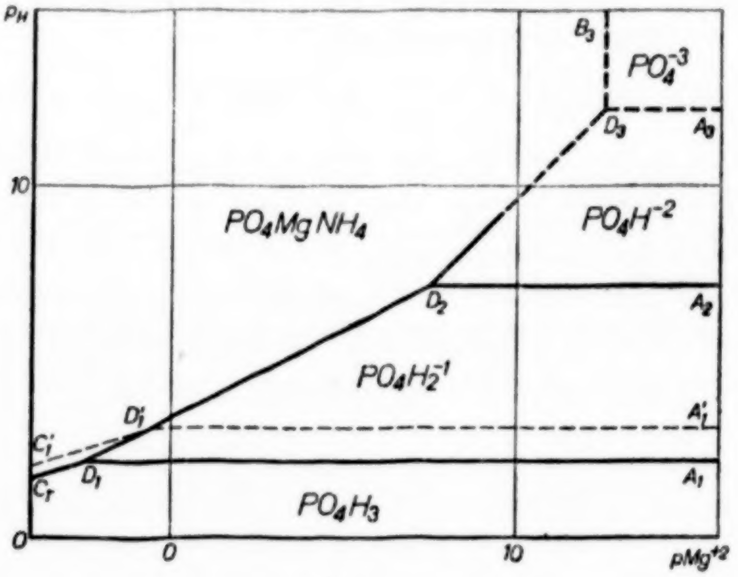


Fig. 11

Un raisonnement analogue à ceux déjà rencontrés montre que les conditions limites de la dismutation de $PO_4H_2^-$ (précipitation de PO_4MgNH_4) sont données par les coordonnées du point de rencontre de ces deux droites. En répétant ceci pour chaque dismutation, on obtient la Fig. 11 où le système est représenté par les droites:

A_1D_1 $p_H = pK_1 = 2.2$ (réaction 1)

D_2D_1 $p_H = 1/2\ (pK_2 + pK_3 + pK_4) + 1/2\ pMg^{+2} = 3.5 + 1/2\ pMg^{+2}$ (réaction 2)

C_1D_1 $p_H = 1/3\ (pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4) + 1/3\ pMg^{+2} = 2.9 + 1/3\ pMg^{+2}$ (réaction 1 + 2)

A_2D_2 $p_H = pK_2 = 7.2$ (réaction 3)

Bibliographie p. 204.

D_3D_2 $p_H = pK_3 + pK_2 + pMg^{+2} = -0.3 + pMg^{+2}$ (réaction 4)
A_3D_3 $p_H = pK_3 = 12.3$ (réaction 5)
B_3D_3 $pMg^{+2} = Cte = 12.6$ (réaction 6)

Dismutation en dehors des conditions normales. Jusqu'à présent nous avons raisonné sur des solutions dans les conditions normales: nous avons étudié ce qui se passe lorsque l'ampholyte et ses produits de dismutation sont mis en présence, à la concentration normale.

Sur cet exemple nous indiquons le raisonnement à utiliser lorsque ces conditions ne sont pas réalisées.

Nous utilisons la méthode graphique, plus simple que la méthode algébrique. Les deux conduisent évidemment aux mêmes résultats.

a. Supposons que nous ayons une solution d'acide phosphorique et d'ion ammonium telle que

$$|PO_4H_3| = c_1 \qquad |PO_4H_2^-| = c_2 \qquad |NH_4^+| = c_3$$

Cherchons l'activité limite de l'ion Mg^{+2} provoquant la précipitation de PO_4MgNH_4 selon la dismutation protonique

$$3\ PO_4H_2^- + Mg^{+2} + NH_4^+ \rightleftarrows PO_4MgNH_4 \downarrow + 2\ PO_4H_3$$

Cette dismutation se produit lorsque $PO_4H_2^-$ (considéré comme acide dans le système $PO_4H_2^-/PO_4MgNH_4$) cède des protons à $PO_4H_2^-$ (base du système $PO_4H_3/PO_4H_2^-$). C'est-à-dire lorsque le p_H d'une solution de PO_4H_3 et de $PO_4H_2^-$ (dans les conditions expérimentales) est supérieur au p_H d'une solution de $PO_4H_2^-$, Mg^{+2}, NH_4^+ en présence de PO_4MgNH_4 (dans les conditions expérimentales). Il suffit donc de tracer dans le plan des coordonnées p_H, pMg^{+2}, les droites d'équation

$$p_H = pK_1 + \log \frac{|PO_4H_2^-|}{|PO_4H_3|} = 2.2 + \log \frac{|PO_4H_2^-|}{|PO_4H_3|} \qquad \text{(réaction 1)}$$

$$\text{et } p_H = 1/2\, pK_2 + 1/2\, pNH_4^+ - 1/2 \log |PO_4H_2^-| + 1/2\, pMg^{+2} \quad \text{(réaction 2)}$$

en remplaçant les activités constantes par leur valeur.

Le problème est alors identique à celui que nous avons résolu dans les conditions normales.

Notons que ces deux droites sont parallèles respectivement à

D_1A_1 d'équation $p_H = 2.2$
D_1D_2 d'équation $p_H = 3.45 + 1/2\ pMg^{+2}$

La Fig. 11 représente (en pointillé) le cas où

$$|PO_4H_3| = 10^{-1} \qquad |PO_4H_2^-| = 1 \qquad |NH_4^+| = 1$$

b. Le système peut donc être représenté par plusieurs faisceaux de droites parallèles. Remarquons que d'après son équation la droite D_1D_2 est bien définie si le produit $c = |PO_4H_2^-|\ |NH_4^+|$ est fixé.

Bibliographie p. 204.

On peut donc repérer chaque droite de ce faisceau par sa cote $|PO_4H_2^-|\ |NH_4^+|$. Un raisonnement analogue est valable pour chaque faisceau. Pour ne pas surcharger la figure, nous nous contentons de représenter les droites correspondant aux conditions normales, et les cotes des autres droites (Fig. 12)[7].

L'abscisse du point de rencontre (par exemple) d'une droite du faisceau parallèle à D_1D_2 avec une droite du faisceau parallèle à D_1A_1 donne le pMg^{+2} provoquant la précipitation de PO_4MgNH_4, lorsque les activités de PO_4H_3, $PO_4H_2^-$ et NH_4^+ satisfont les cotes des deux droites.

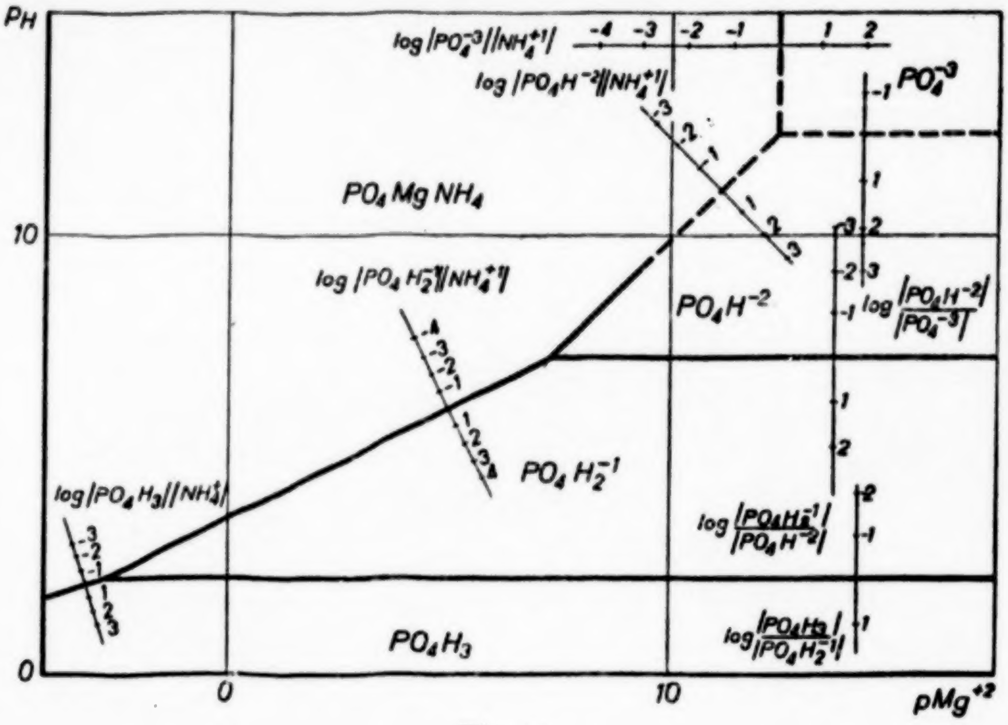


Fig. 12

VI. EXEMPLES D'APPLICATION DES COURBES DE DISMUTATION

1. *Composition d'une solution d'ions participant à une dismutation*

Faisons barboter du chlore sans une solution-tampon de p_H 2. Supposons que le potentiel mesuré soit de $1^{\mathrm{V}}45$. Les perpendiculaires abaissées du point figuratif A sur les lignes de cote (Fig. 13) donnent les cotes du point A:

$$\frac{|Cl_2|}{|Cl^-|^2} = 10^{-1.4} \text{ et } \frac{|ClOH|^2}{|Cl_2|} = 10^{-0.3}$$

Connaissant l'une des activités (on l'activité totale), on calcule aisément les autres.

2. *Prévision d'une précipitation dans le cas général*

Soit une solution de phosphate mono-ammonique d'activité 10^{-1}. Calculons le pMg^{+2} de précipitation de PO_4MgNH_4.

Bibliographie p. 204.

Le point figuratif du système est sur la droite du faisceau D_1D_2 de cote $|PO_4H_2^-|$ $|NH_4^+| = 10^{-2}$ et a comme ordonnée le p_H de la solution soit 4.7. On en déduit $pMg^{+2} = 0.4$.

3. *Courbe de précipitation*

La courbe $C_1D_1D_2D_3$ donne le pMg^{+2} de précipitation des solutions phospho-ammoniacales en fonction du p_H.

4. *Variation du potentiel d'une solution en fonction de son* p_H

Soit une solution de chlore et de chlorure, dont les caractéristiques sont $|Cl_2| = 0.1$ $|Cl^-| = 0.1$ $p_H = 0$. Le point figuratif est sur la droite de cote $\frac{|Cl_2|}{|Cl^-|^2} = 10$.

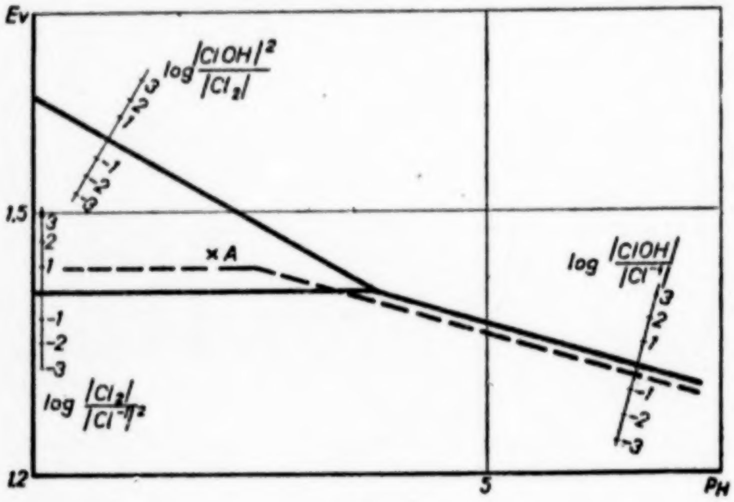


Fig. 13

Lorsque le p_H varie (en restant suffisamment inférieur au p_H de dismutation) la dismutation du chlore est négligeable. Le point figuratif reste sur la même droite. Lorsque le p_H est suffisamment supérieur au p_H de dismutation, le Cl_2 est, en pratique, complètement dismuté. On a alors $|Cl^-| = 0.2$ $|ClOH| = 0.1$, le point est sur la droite $Cl^-/ClOH$ de cote $\frac{|ClOH|}{|Cl^-|} = 0.5$.

Lorsque le p_H varie, la variation du potentiel est donc représentée par ces deux droites (en pointillé Fig. 13).

Remarque: La courbe réelle est arrondie au voisinage du p_H de dismutation.

5. *Application à des dosages*

Acidimétrie de PO_4H_3 *en présence d'ions* Mg^{+2} *et* NH_4^+. Supposons pour simplifier que $|PO_4H_3| = 1$ et $|NH_4^+| = 1$. Le p_H initial est 1.1. Pour un pMg^{+2} donné tant qu'il n'y a pas précipitation, le point représentatif se déplace sur une parallèle à l'axe des p_H. Il faut pour que l'acidimétrie de PO_4H_3 soit possible que l'un des points équivalents de la neutralisation de PO_4H_3 soit atteint avant que PO_4MgNH_4 ne précipite. On voit directement sur la courbe que le premier point équivalent ($p_H = 4.4$) n'est utilisable que si $pMg^{+2} > 2.3$ et le deuxième point équivalent si $pMg^{+2} > 9.9$.

Le même problème vu sous un autre angle se pose lors du dosage de l'ion Mg^{+2}. Le phosphate ammoniaco-magnésien est précipité, séparé, lavé, redissous dans un volume connu d'acide titré en excès. L'excès d'acide est alors titré en retour. On s'arrête après la neutralisation de la première acidité de PO_4H_3 ($p_H = 4.7$). Il faut qu'à ce moment, PO_4MgNH_4 n'ait pas précipité. Dans ce cas $|PO_4H_2^-| = |Mg^{+2}| = |NH_4^+| = 10^x$; $\log |PO_4H_2^-|\,|NH_4^+| = 2x$ et $pMg^{+2} = -x$

Bibliographie p. 204.

Pour trouver la concentration 10^x limite, il suffit de trouver à partir de quel moment la verticale d'abscisse $-$ x coupe la droite du faisceau D_1D_2 de cote 2 x au-dessus de p_H 4.7.

On trouve que cela se réalise lorsque $x < -1.2$. Il faut donc s'arranger pour que la concentration des ions $PO_4H_2^-$, Mg^{+2}, et NH_4^+ soit inférieure à $10^{-1.2}$.

6. *Electrolyse*

On peut connaître (Fig. 6) la concentration de cyanure nécessaire dans une solution d'argentocyanure de potassium pour éviter le dépôt d'argent à un potentiel donné.

VII. REMARQUES SUR L'EXISTENCE DES AMPHOLYTES SUCCESSIFS

1. Lorsqu'on étudie un corps pouvant perdre plusieurs fois la même sorte de particule, en donnant une suite d'ampholytes on remarque que

a. Les pK des dissociations successives des polyacides solubles dont tous les ampholytes et la dernière base sont solubles, sont rangés dans un ordre croissant

Ex.:	PO_4H_3		$PO_4H_2^-$		PO_4H^{-2}		PO_4^{-3}		
pK		2.2		6.6		11.9			
	SO_4H_2		SO_4H^-		SO_4^{-2}				
pK		ac.fort		1.9					
	$P_2O_7H_4$		$P_2O_7H_3^-$		$P_2O_7H_2^{-2}$		$P_2O_7H^{-3}$		$P_2O_7^{-4}$
pK		0.85		2.0		6.5		8.5	
	SH_2		SH^-		S^{-2}				
pK		7.1		14.9					
	CrO_4H_2		CrO_4H^-		CrO_4^{-2}				
pK		ac.fort		7.0					
	$C_2O_4H_2$		$C_2O_4H^-$		$C_2O_4^{-2}$				
pK		1.2		4.1					

b. De même, dans les quelques cas connus de polycomplexes les pK sont dans un ordre croissant

$[Cd(NH_3)_6]^{+2}$, $[Cd(NH_3)_5]^{+2}$, $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$, $[Cd(NH_3)_3]^{+2}$, $[Cd(NH_3)_2]^{+2}$,
pK -1.7 -0.3 0.9 1.4 2.1
$[Cd(NH_3)]^{+2}$ Cd^{+2}
2.6

c. Dans les mêmes conditions en oxydo-réduction, les potentiels normaux successifs des polyréducteurs croissent:

$2\,I^-$ I_2 $2\,I^+$
E_0 0.62 0.89

Bibliographie p. 204.

Il semble correct d'admettre que ceci est général. Tant que les composés intermédiaires et extrêmes existent à l'état libre en solution, les pK (ou les potentiels normaux) croissent depuis le premier donneur jusqu'au dernier. Ceci veut dire que la tendance des accepteurs successifs à fixer une particule diminue lorsque le nombre de particules fixées augmente.

Cette hypothèse très plausible va nous permettre d'interpréter l'absence de certaines valences intermédiaires, de certains ampholytes protoniques etc. . .

2. Nous avons vu que dans une suite d'échanges de la même particule (dans le cas où une seule particule est mise en jeu à chaque fois) l'ampholyte d'ordre i, est stable si la moyenne des i – 1 premiers pK est inférieurs à la moyenne des autres pK. Ceci est vrai pour les potentiels redox normaux lorsque la particule est un électron.

Puisque les pK (ou les potentiels normaux) croissent avec i, la condition que nous venons d'exprimer est automatiquement réalisée. On devrait pouvoir observer tous les complexes intermédiaires, tous les acides intermédiaires et toutes les valences intermédiaires, en solution.

3. S'il n'en est pas ainsi, c'est que certains composés participant à des dismutations, donnent lieu à des réactions secondaires (oxydo-réduction, formation de complexes, échange de protons) où passent dans une autre phase (précipitation, extraction etc.). Ceci déplace les équilibres de dismutation. Nous avons insisté sur cette remarque dans chaque cas de dismutation étudié.

Ex.: Aux deux systèmes $2\ Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\ \varepsilon$ de potentiel E_1

$Cl_2 \rightleftarrows 2\ Cl^+ + 2\ \varepsilon$ de potentiel E_2

correspond la dismutation $Cl_2 \rightleftarrows Cl^+ + Cl^-$.

Il résulte de notre hypothèse ($E_2 > E_1$) que Cl_2 devrait être stable. En fait, Cl_2 n'existe pas à l'état libre et donne la réaction secondaire $Cl^+ + H_2O \rightleftarrows ClOH + H^+$.

La disparition de Cl^+ entraîne le déplacement de l'équilibre de dismutation du chlore, vers la formation de chlorure et d'hypochlorite. On ne peut plus prévoir à priori la stabilité de l'ampholyte Cl_2 tant que le potentiel apparent de la réaction

$$Cl_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows 2\ ClOH + 2\ H^+ + 2\ \varepsilon$$

n'est pas déterminé expérimentalement.

D'une manière générale, soit une solution d'un système de couples donneur-accepteur d'une particule. Lorsqu'un composé donne une réaction secondaire, on passe dans une autre phase, les ampholytes voisins peuvent être suffisamment dismutés pour ne plus être observables.

4. *Cas des systèmes oxydo-réducteurs*

a. L'insolubilité des métaux explique l'absence de la plupart des valences + 1.

Par oxydation on passe directement de Fe à Fe^{+2}
de Mn à Mn^{+2}
de Ti à Ti^{+2}
de Cr à Cr^{+2}
de Cu à Cu^{+2}
de V à V^{+2} etc. . .

Dans certains cas deux valences, ou plus, sont dismutées. Ainsi à l'état anhydre on connaît Ga^{+} et Ga^{+2} alors qu'en solution l'oxydation de Ga donne directement Ga^{+3}.

b. Lorsque la valence d'un ion augmente il tend à donner des complexes de plus en plus stables avec les ions de l'eau. Selon la rapidité relative de la croissance des potentiels normaux d'oxydo-réduction et de la stabilité des complexes on peut avoir ou non dismutation des complexes intermédiaires.

Ainsi V^{+2}, V^{+3} ou VO^{+}, VO^{+2} ou $V_4O_9^{-2}$, VO^{+3} ou VO_2^{+} sont stables. Mais dans le système Cl^{-}, Cl_2, ClOH, ClO_2H, ClO_3H, ClO_4^{-} tous les intermédiaires sont instables, les potentiels normaux apparents décroissent du chlore au perchlorate.

c. Lorsque l'une de ces valences intermédiaires donne un complexe insoluble, tout ce passe comme si elle était stabilisée au détriment des ions voisins qui sont dismutés.

Ainsi dans la série Mn^{+2}, Mn^{+3}, $Mn(OH)_4$, $Mn(OH)_5$, MnO_4^{-2}, MnO_4^{-} l'insolubilité de $Mn(OH)_4$ provoque la dismutation de $Mn(OH)_5$ qu'on ne peut observer et de Mn^{+3} qu'on ne peut observer à l'état libre. Cette valence n'existe que si elle est stabilisée à son tour par formation de complexe (fluoré par exemple).

d. Si le milieu est suffisamment acide, on ne doit plus observer que les cations libres, et toutes les valences doivent exister. En milieu aqueux l'acidité est limitée[5] par le système

$$H_3O^{+} \rightleftarrows H_2O + H^{+}$$

Il est possible que dans un solvant permettant une acidité plus forte des valences inconnues soient mises en évidence.

5. *Cas des systèmes acido-basiques*

La plupart des ampholytes $M(OH)^{n+}$ sont inconnus par suite de l'insolubilité de l'hydroxyde $M(OH)_m$. Par exemple l'insolubilité de $Al(OH)_3$ provoque la dismutation de $AlOH^{+2}$ et de AlO^{+}.

6. *Cas des systèmes accepteurs-donneurs d'ions*

Dans la série des complexes fluorés de l'ion Al^{+3}: AlF_6^{-3}, AlF_5^{-2} . . . AlF^{+2}, l'insolubilité de $[AlF_6]Na_3$ provoque la dismutation complète des complexes voisins. Seul le dernier AlF^{+2} est observable[6].

RÉSUMÉ

Nous définissons pour tous les ampholytes un équilibre de dismutation, qu'il s'agisse d'échanges d'électrons, de protons, ou d'ions.

Ce phénomène, lorsqu'il est représenté graphiquement en fonction des divers facteurs, potentiels d'oxydo-réduction, p_H, concentrations d'ions, figure toujours sous la forme de courbes en étoile.

Nous pouvons ainsi étudier de façon simple et uniforme des phénomènes très variés, se produisant isolément ou simultanément: formation de complexe, oxydo-réduction, réactions acido-basiques, extraction, dégagement de gaz, précipitation.

On peut donc prévoir les réactions et les dosages.

Nous sommes ainsi amené à penser à la suite d'une hypothèse très plausible, que toutes les valences, tous les acides et les complexes intermédiaires sont suceptibles d'exister, mais ils ne peuvent pas toujours être observés, par suite de réactions de dismutation.

SUMMARY

An equilibrium of dismutation is postulated for all ampholytes, as well for the exchanges of electrons as for the exchanges of protons or of ions.

This phenomenon, when represented graphically as a function of various factors, oxidation-reduction potentials, p_H, concentration of ions, is always revealed in the form of star-shaped curves.

It is thus possible to study in a simple and uniform manner these different phenomena, which may be acting separately or simultaneously: complex formation, oxidation-reduction, acid-base reactions, extraction, evolution, of gas, precipitation.

Accordingly one can forecast reactions and methods of determination.

Finally, a very plausible hypothesis is advanced, namely that all valencies, acids and intermediate complexes are capable of existence but cannot always be observed, because of dismutation reactions.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir definieren für alle Ampholyten ein Dismutationsgleichgewicht, ebenso für Austäusche von Elektronen wie für Austäusche von Protonen oder Ionen.

Wenn diese Erscheinung graphisch als Funktion verschiedener Faktoren dargestellt wird (Redoxpotential, p_H, Ionenkonzentration) treten dabei immer sternförmige Kurven auf.

So können wir auf einfache und gleichförmige Weise sehr verschiedene Erscheinungen untersuchen, die gesondert oder gleichzeitig auftreten: Komplexbildung, Oxydo-Reduktion, Säure-Basen-Reaktionen, Extraktion, Gasentwicklung, Präzipitation.

Man kann dann Reaktionen und Bestimmungen voraussehen.

Als Folge einer sehr plausiblen Hypothese kommen wir also zu der Idee, dass alle Valenzen, alle Säuren und intermediären Komplexe bestehen können, dass sie aber in Folge von Dismutationsreaktionen nicht immer wahrgenommen werden können.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Charlot, Wolff and Lacroix, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1947) 73.
[2] Latimer, *Oxydation Potentials, N.Y.* (1939).
[3] Gauguin, *J. Chim. Phys.*, 42 (1945) 28.
[4] Valensi, *Bull. Trim. Assoc. Anc. Elèves I.C.P.*, 2 (35)1947).
[5] Wolff, *Ann. Chim. Anal.*, 28 (1946) 87.
[6] Lacroix, *Thèse*, Paris, Oct. 1947.
[7] Fourbeix, *Thèse*, Bruxelles 1945.

Reçu le 9 février 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XII. DOSAGE DU CÉSIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Ce travail se rapporte à la pyrolyse des sels de césium suivants qui ont pris place dans la littérature chimique pour le dosage gravimétrique de cet élément:

Chlorure
Perchlorate
Sulfate
Hexanitrito-cobaltate (Cobaltinitrite)
Hexachlorostannate (Stannichlorure)
Hexachloroplatinate (Platichlorure).

A. CHLORURE

Le résidu de l'attaque du carbonate de césium par l'acide chlorhydrique a été chauffé jusqu'à 877°. Le poids constant se manifeste dès 110° (Fig. 1). La perte d'eau et d'acide en excès laisse apparaître un changement de pente très net à 32° comme s'il devait se former un hydrate très instable; en fait, dès 38°, la perte de poids se manifeste de nouveau rapidement. Le chlorure anhydre ne se volatilise pas jusqu'à 877°.

B. PERCHLORATE

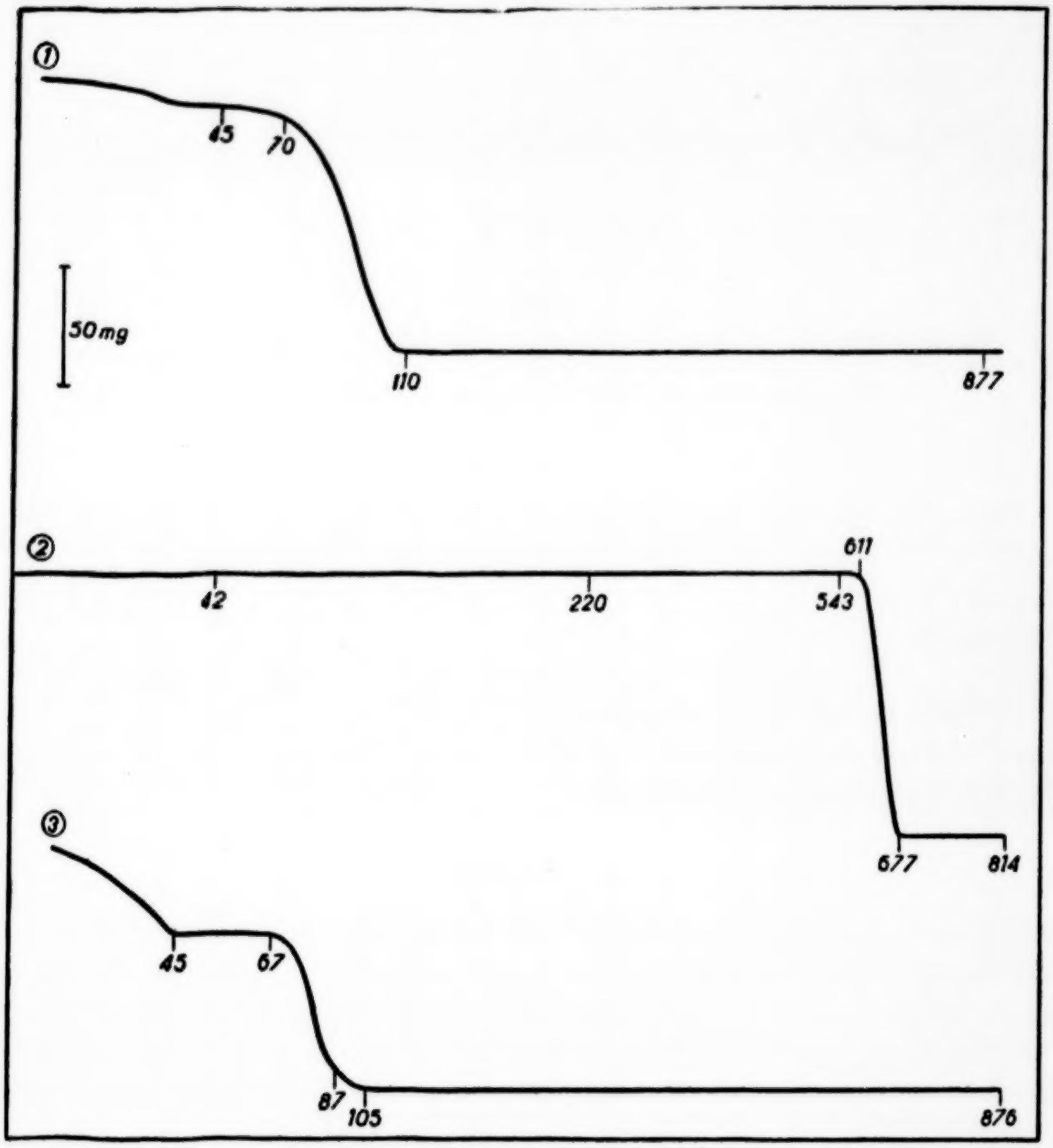
Le sel ClO_4Cs provient de la décomposition du chlorure ou du nitrate de césium par l'acide perchlorique à 20%, évaporation à sec et lavage avec l'éthanol. Le séchage peut s'effectuer jusqu'à 611° (Fig. 2). A cette température commence une brusque décomposition avec crépitement; la perte d'oxygène s'achève à 677°. La température de 250° indiquée pour le séchage est convenable, mais trop exclusive.

C. SULFATE

Le produit de formule SO_4Cs_2 a été chauffé légèrement humide. De 105° à 876°,

---

* Pour XI, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 110.



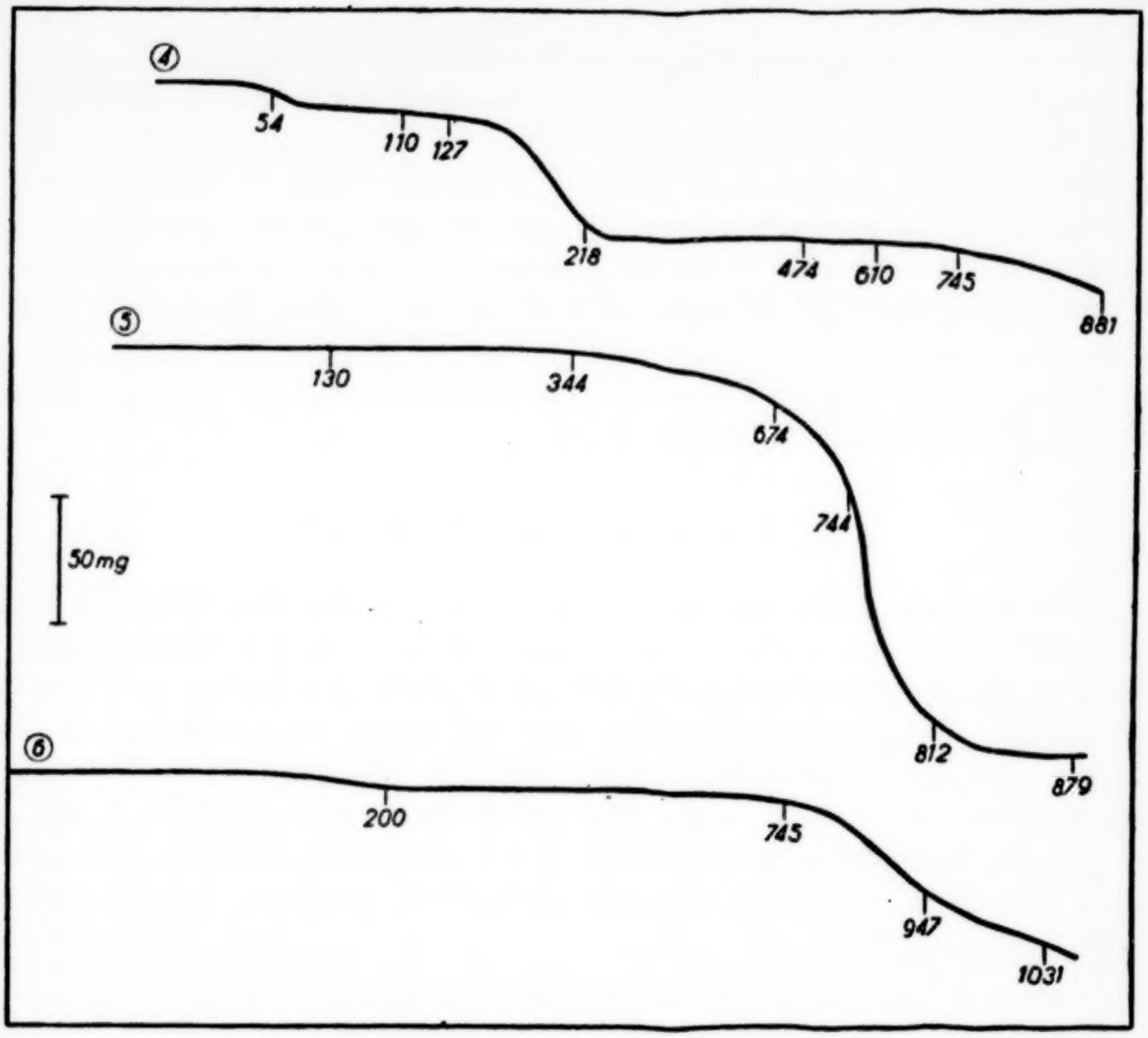
Courbes de pyrolyse des sels de césium:
Fig. 1. Chlorure; Fig. 2. Perchlorate; Fig. 3. Sulfate

son poids reste identique à lui-même. On dispose donc d'une zone de séchage très étendue (Fig. 3).

Entre 45° et 67°, s'il y a une quantité d'eau suffisante dans le produit, il est permis d'observer un palier horizontal qui ne correspond pas à un hydrate solide, le contenu du creuset étant alors à l'état de solution saturée. Dans une note séparée, nous étudierons en détail ce curieux phénomène.

D. HEXANITRITOCOBALTATE

Contrairement aux produits analogues donnés par le potassium et le rubidium,



Courbes de pyrolyse des sels de césium:
Fig. 4. Hexanitritocobaltate; Fig. 5. Hexachlorostannate; Fig. 6. Hexachloroplatinate

le résultat de l'action de l'hexanitritocobaltate de sodium sur le chlorure de césium ne contient pas de sodium et satisfait à la formule $[Co(NO_2)_6]Cs_3 \cdot 1\ H_2O$.

Le départ de la molécule d'eau de cristallisation est achevé à 110° sans que l'on puisse observer un changement dans la pente de la courbe de destruction (Fig. 4). Autrement dit, la perte de la molécule d'eau et de trois groupements NO_2 ne laisse apparaître aucune différence. La température de 110° recommandée pour le séchage est donc correcte, mais le domaine d'existence du sel anhydre est extrêmement réduit. Ainsi, pour un poids initial de précipité de 451.89 mg, la perte à 110° est 10.80 mg (théorique); à 127°, elle atteint déjà 13.00 mg.

De 219° à 494°, la courbe présente un palier bien horizontal, preuve de l'existence d'un corps ou d'un mélange de corps définis. L'analyse qualitative du résidu apparu suivant ce palier décèle l'oxyde CoO et le nitrate de césium sans la moindre trace de nitrite. L'explication de cette nouvelle réaction découle clairement du fait que l'oxyde CoO fixe volontiers l'oxygène de l'air, soit sous forme atomique,

NORTH AMERICAN AVIATION, INC.
ATOMIC ENERGY RESEARCH LIBRARY

soit sous forme Co_3O_4. L'oxygène ainsi disponible serait capable, à la température envisagée de convertir quantitativement le nitrite en nitrate.

Le résultat pratique pour l'analyste est une nouvelle méthode de dosage du césium. Par destruction de l'hexanitritocobaltate entre 219° et 494°, on obtient un mélange $[CoO + 3\,NO_3Cs]$ de "poids moléculaire" 659.7 et contenant 60.44% de césium métal. La méthode de dosage automatique proposée par l'un de nous convient très bien à ce cas. Après l'opération, le contenu du creuset, repris par l'eau chaude et centrifugé, abandonne le nitrate de césium, récupéré à l'état de pureté.

Au dessus de 494°, ce dernier se dissocie et l'on obtient un mélange d'oxydes de césium disséminés dans celui de cobalt.

E. HEXACHLOROSTANNATE

Le sel de formule $[SnCl_6]Cs_2$ découle de l'action du chlorure stannique récemment distillé et dissous dans l'alcool absolu sur une solution chlorhydrique de chlorure de césium. Après lavage à l'acide chlorhydrique et à l'alcool, le précipité blanc montre d'abord, par chauffage, une très légère augmentation de poids bien plus faible que celle du sel correspondant de rubidium. Le poids constant s'observe entre 130° et 344°; c'est le domaine choisi pour effectuer le séchage; après quoi, la dissociation se manifeste; il y a départ de chlore et d'un peu de chlorure de césium. Un nouveau poids constant se manifeste aussi à partir de 879° (Fig. 5).

F. HEXACHLOROPLATINATE

Ce sel complexe orangé s'obtient aisément en traitant le chlorure de césium par l'acide hexachloroplatinique. Il ne devient anhydre rigoureusement qu'à 200° et s'y maintient jusqu'à 409°. Une dissociation très lente commence alors; elle s'accélère vers 745°, subit un changement d'allure à 947°; il y a alors perte de chlorure de césium. La dissociation n'est pas encore achevée à 1060°.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une nouvelle forme de dosage gravimétrique du césium en pesant le résidu $[CoO + 3\,NO_3Cs]$ de la destruction, entre 219°, de l'hexanitritocobaltate. Ils étudient aussi la pyrolyse du chlorure, du perchlorate, du sulfate, de l'hexachlorostannate et de l'hexachloroplatinate. Dans chaque cas, ils fixent les températures extrêmes entre lesquelles il faut porter ces sels pour que leur pesée soit correcte.

SUMMARY

A new method of gravimetric determination of cesium is described, based on weighing the residue $[CoO + 3\,NO_3Cs]$ from the destruction, between 219° and 494°, of the hexanitrito-

cobaltate. Study has also been made of the pyrolysis of the chloride, perchlorate, sulphate, hexachlorostannate and hexachloroplatinate. In each case there is specified the temperature range in which the salts should be heated in order that they may be determined correctly by weighing.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen eine neue Art der gravimetrischen Caesiumbestimmung durch Wägung des bei der Destruktion des Hexanitritokobaltates zwischen 218° und 494° entstehenden Restes [$CoO + 3\ NO_3Cs$] vor. Sie untersuchten auch die Pyrolyse des Chlorides, Perchlorats, Sulfats, Hexachlorostannats und Hexachloroplatinats. In allen Fällen stellten sie die Temperaturen fest, zwischen denen man die genannten Salze halten muss, um genaue Wägung zu erzielen.

Reçu le 30 Janvier 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XIII. DOSAGE DU THALLIUM*

par

MLLE SIMONNE PELTIER ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Si l'on exclut le dosage électrolytique du thallium recueilli à la cathode, soit sous forme libre, soit sous forme d'alliage et le dosage indirect par pesée d'or, il reste les formes suivantes de gravimétrie dont certaines sont d'ailleurs abandonnées depuis longtemps:

Trioxyde ou oxyde de thallium (III)
Chlorure
Iodure
Sulfate
Thiostannate
Hexanitritocobaltate (Cobaltinitrite)
Hexachlorothallate d'hexammino-cobalt (III)
Chromate
Hexachloroplatinate
Complexe interne avec la thionalide
Complexe interne avec le mercaptobenzothiazole.

Nous avons préparé tous ces corps et interprété leur courbe de pyrolyse suivant notre technique habituelle.

A. OXYDE DE THALLIUM (III)

La courbe de pyrolyse est assez compliquée et son allure dépend du mode de préparation; nous distinguerons deux cas:

a) *Trioxyde préparé par la méthode au ferricyanure*

Le produit de la préparation ne répond ni à la formule $(HO)_3Tl$ ni à la formule (HO)OTl, c'est-à-dire $Tl_2O_3.H_2O$. Nous nous trouvons toujours en présence d'un produit moins riche en eau que ne l'indique cette dernière formule. Il conserve un poids rigoureusement constant entre 126° et 230°; cette dernière température

---

[*] Pour XII, voir T. DUVAL ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 205.

Bibliographie p. 217.

est déterminée assez nettement sur la courbe (Fig. 1), mais la première l'est beaucoup moins; entre 89° et 126°, la perte d'eau est insignifiante (1 mg sur 531 mg d'oxyde).

En recommençant la même courbe, mais avec un produit très humide, renfermant intentionnellement plus d'eau que trois molécules pour une de Tl_2O_3, on observe une descente rapide et sans aucun accident jusqu'à 69°. Ni le trihydrate ni le monohydrate ne se manifeste; on n' observe pas non plus de différence entre le départ d'eau ajoutée et celle qui est normalement retenue par le produit.

De 230° à 375°, se manifeste un premier départ d'oxygène. Le corps résiduel, de formule $3Tl_2O_3.Tl_2O$ a déjà été signalé par T. CARNELLEY et J. WALKER[1], mais, ces derniers assignaient le domaine d'existence de cette combinaison moléculaire entre 440° et 565°; nos graphiques nous donnent seulement entre 375° et 408°. Les deux auteurs anglais opéraient d'une manière discontinue et repéraient les températures par le point de fusion de divers sels.

De 408° à 596–600°, on observe une rapide perte de poids, déjà signalée aussi par CARNELLEY et WALKER qui fixent à cette partie du phénomène, parfaitement reproductible au cours des diverses préparations, les limites 585° et 815°. Dans cette descente de la courbe, une certaine partie de l'oxyde de thallium (I) du système $3Tl_2O_3.Tl_2O$ disparaît. Rappelons que nous opérons en creuset ouvert et sous la pression normale.

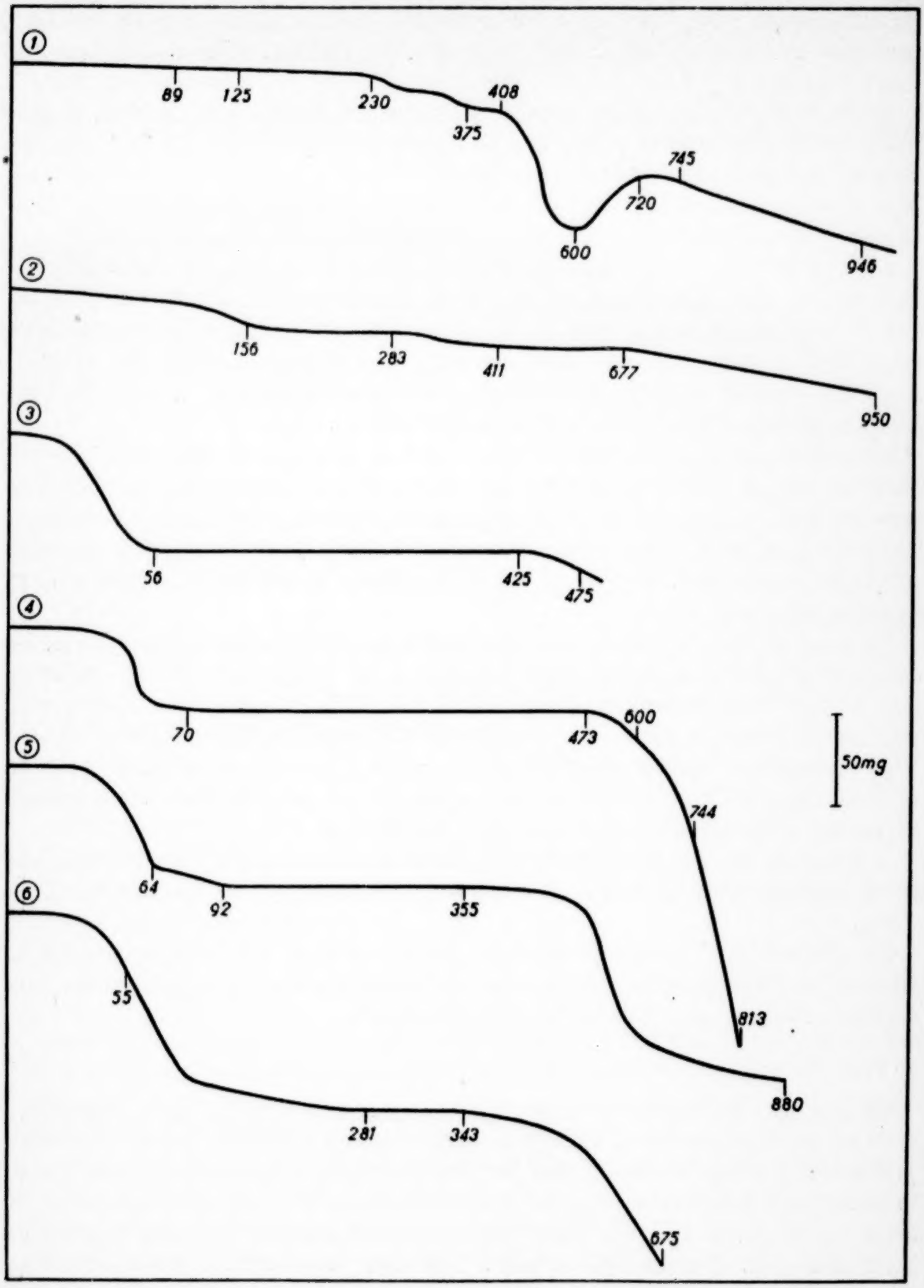
De 600° à 720°, la courbe remonte et suivant cette branche ascendante, les trois-quarts d'une molécule Tl_2O reprennent de l'oxygène; de sorte qu'entre 720° et 745°, nous retrouvons l'oxyde Tl_2O_3 pur. Bien entendu, nous n'admettons pas comme produits définis, les associations moléculaires $3Tl_2O_3.Tl_2O$ et $12Tl_2O_3.Tl_2O$ tant qu'une étude de structure par rayons X n'aura pas été faite. Si la chimie du thallium n'était pas remplie de ces singularités, on pourrait être surpris de voir un même oxyde posséder deux domaines d'existence.

A partir de 745°, la perte de poids se manifeste de nouveau; elle est due à une nouvelle dissociation et à la volatilisation. Le résidu à 946° est un mélange $Tl + Tl_2O_3$.

En résumé, si l'on dose le thallium par la méthode au ferricyanure, il faut effectuer le séchage entre 100° et 230° (en prenant autant que possible des précautions contre le gaz carbonique atmosphérique).

b) Trioxyde préparé par électrolyse

On sait que le thallium peut se doser par pesée de l'anode, après électrolyse d'un sel thalleux, en milieu sulfurique et en présence d'acétone (M. E. HEIBERG[2], J. BESSON[3]). L'oxyde humide ainsi formé a été soumis à une étude comparée avec le précédent; il retient environ 0.8 molécule d'eau, fait déjà signalé; il ne s'agit donc pas de l'hydrate (HO)OTl. L'oxyde anhydre présente un palier à peu près horizontal (Fig. 2) entre 156° et 283°. C'est donc dans cette région qu'il faudra faire le séchage avant d'effectuer la pesée. Après quoi, on peut observer un nou-



Courbes de pyrolyse des dérivés du thallium:
Fig. 1. Trioxyde préparé chimiquement; Fig. 2. Trioxyde préparé électrolytiquement;
Fig. 3. Chlorure; Fig. 4. Iodure; Fig. 5. Sulfate; Fig. 6. Thiostannate

Bibliographie p. 217.

veau palier entre 411° et 677° qui correspond à l'oxyde double $3Tl_2O_3.Tl_2O$ signalé plus haut, mais, jusqu'à 950°, limite de l'expérience, il ne se présente ni maximum ni minimum dans la perte de poids qui est parfaitement régulière. Le résidu à 950° est encore un mélange $Tl + Tl_2O_3$ en voie d'évolution.

Il ressort de cette étude que l'oxyde électrolytique retient l'eau plus fortement que l'oxyde chimique, que tous deux donnent par chauffage un produit intermédiaire $3Tl_2O_3.Tl_2O$, mais qu'ils diffèrent par leur comportement au-dessus de 677°. Nous admettrons donc qu'il existe deux formes nettement tranchées pour l'oxyde Tl_2O_3.

B. CHLORURE

Le chlorure de thallium (I) se forme en précipitant le nitrate NO_3Tl par l'acide chlorhydrique, en présence d'éthanol. La courbe enregistrée (Fig. 3) accuse une perte de poids due aux liquides de lavage jusqu'à 56°, un palier horizontal s'étendant jusqu'à 425°; après quoi, les pertes par volatilisation du chlorure ClTl commencent à se manifester. Ainsi, à 475°, on observe que 5.9 mg sur 264.0 mg ont disparu.

C. IODURE

La précipitation du sel ITl, réalisée suivant F. MACH et W. LEPPER[4], est une méthode commune, d'ailleurs exacte, de dosage du thallium. L'enregistrement (Fig. 4) traduit d'abord jusqu'à 70° la perte d'eau et d'acétone provenant du lavage. Le palier horizontal correspondant à l'iodure anhydre s'étend de 70° à 473°. Après quoi, le départ d'iode se manifeste pour devenir extrêmement rapide au dessus de 600°. Voici d'ailleurs, rapportés à un poids d'iodure sec de 421.32 mg, les déficits d'iode mesurés à différentes températures:

540°	608°	674°	744°	813°
4.0	12.1	30.0	76.2	208.4 mg

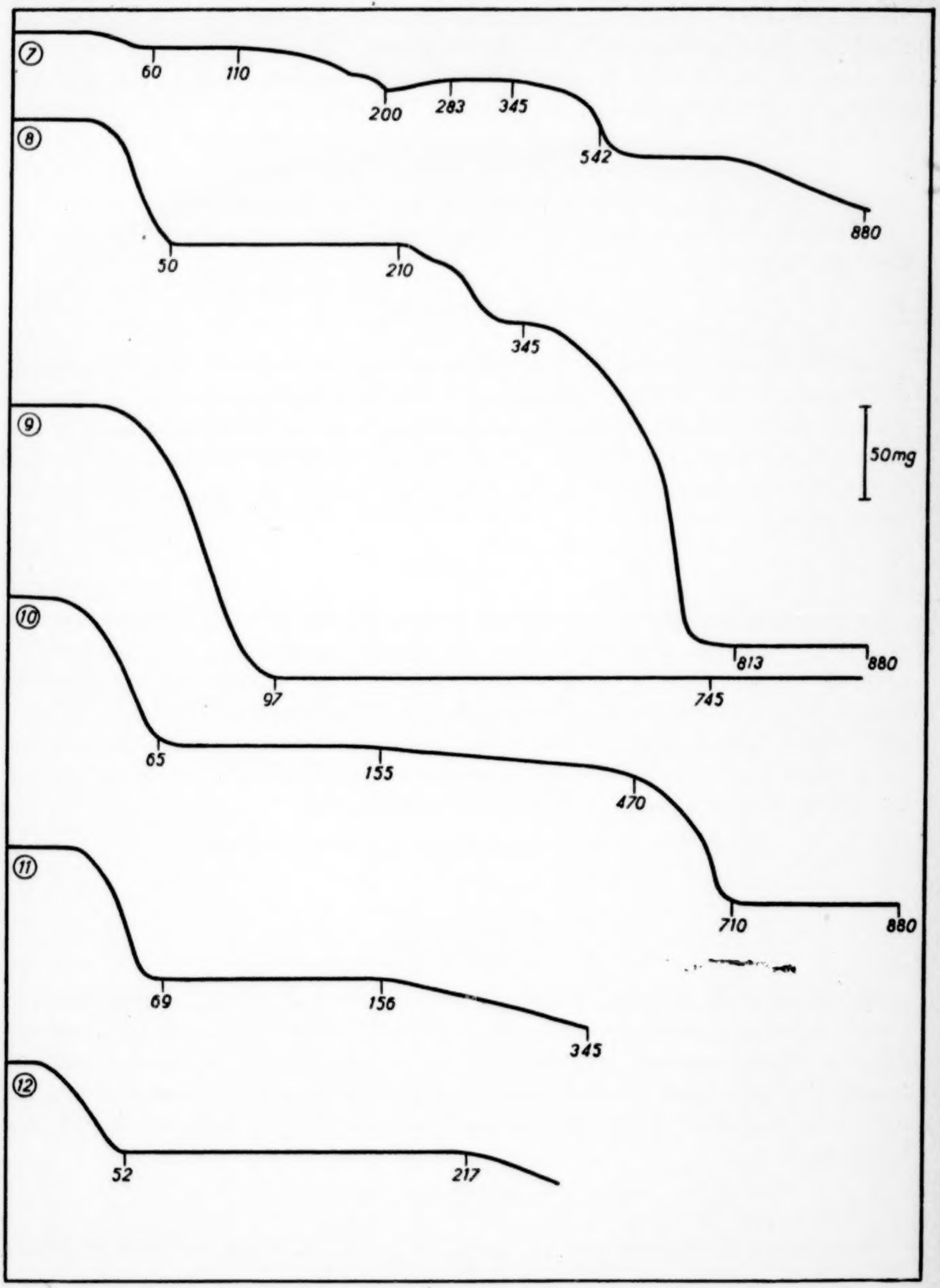
D. SULFATE

Habituellement, le dosage par le sulfate soluble SO_4Tl_2 consiste à reprendre par l'acide sulfurique, un composé insoluble de thallium (le chlorure ClTl, par exemple). Le sulfate formé est anhydre entre 92° et 355° (Fig. 5). En deçà, il perd son humidité et son acide en excès, avec changement brusque de vitesse à 64°. Au delà, il se dissocie et, à 880°, la transformation en trioxyde Tl_2O_3 est à peu près intégrale.

E. THIOSTANNATE

Le composé de formule SnS_4Tl_4 préconisé par L. F. HAWLEY[5] pour le dosage du thallium doit, à notre avis, rester à l'écart, en raison de la difficile préparation

Bibliographie p. 217.



Courbes de pyrolyse des dérivés du thallium:
Fig. 7. Hexanitritocobaltate; Fig. 8. Hexachlorothallate lutéocobaltique; Fig. 9. Chromate; Fig. 10. Hexachloroplatinate; Fig. 11. Complexe interne avec la thionalide; Fig. 12. Complexe interne avec le mercaptobenzothiazole

Bibliographie p. 217.

du réactif pur, de la lenteur de la filtration et surtout parce que la courbe de pyrolyse (Fig. 6) est sans cesse décroissante. Elle s'infléchit légèrement entre 281° et 343°, mais ce domaine exigu ne peut être recommandé d'une façon sûre pour le séchage du thiostannate qui se détruit déjà à la dernière température citée.

F. HEXANITRITOCOBALTATE (COBALTINITRITE)

Le produit formé dans l'action de l'azotate de thallium (I) sur l'hexanitritocobaltate de sodium ne répond ni à la formule $[Co(NO_2)_6]Na_2Tl$, ni à $[Co(NO_2)_6]NaTl_2$, ni à $[Co(NO_2)_6]Tl_3$; il se rapproche plus de la première formule que de la seconde. De 60° à 110° (Fig. 7), le précipité formé d'après STRECKER et DE LA PENA[6] présente un palier sensiblement horizontal, après départ d'eau, palier qui pourrait servir à un dosage rigoureux s'il y avait constance de composition.

De 110° à 200°, on observe le départ de trois groupements NO_2. Comme dans le cas du composé analogue de césium, l'oxyde de cobalt (II) formé capte de l'oxygène qui oxyde les deux nitrites résiduels NO_2Tl et NO_2Na. Entre 283° et 345°, apparaît un nouveau palier horizontal correspondant au mélange CoO,NO_3Tl, NO_3Na. Malheureusement, comme on ne connaît pas exactement le rapport Tl/Na, ce palier ne peut servir en gravimétrie. Les nitrates formés se détruisent, à leur tour, au-dessus de 345°, en laissant un mélange d'oxydes. La pesée du thallium sous forme d'hexanitritocobaltate n'est donc pas à conseiller dans l'état actuel de nos connaissances sur son mode de précipitation.

G. HEXACHLOROTHALLATE DE L'HEXAMMINOCOBALT (III) (THALLICHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE)

Ce sel complexe de formule $[TlCl_6][Co(NH_3)_6]$ s'obtient en suivant les indications de SPACU et POP[7]. Il devient anhydre dans le domaine 50°–210° (Fig. 8), où il présente un palier parfaitement horizontal. A cette dernière température et jusqu'à 345°, il se dissocie avec départ de 6 molécules d'ammoniac. A cette nouvelle température, le résidu est constitué par les deux chlorures Cl_3Tl et Cl_3Co. Jusqu'à 813°, ceux-ci se subliment et se dissocient; le dernier cité, que l'un de nous avait isolé[8], est plus stable que le chlorure thallique, à haute température. Le résidu à 880° est formé de cobalt métallique gris et de chlorure vert Cl_3Co non décomposé. La méthode de SPACU et POP nous apparaît comme une bonne méthode de dosage du thallium.

H. CHROMATE

Issu d'une solution ammoniacale de nitrate de thallium (I) portée à l'ébullition et additionnée de bichromate de potassium, le chromate CrO_4Tl_2 repose pendant 12 heures et subit un lavage avec le chromate de potassium aqueux à 1 %, puis

Bibliographie p. 217.

avec l'éthanol à 50 % (L. Moser et A. Brukl)[9]. La courbe enregistrée (Fig. 9) est extrêmement simple; on observe jusqu'à 97° une branche descendante correspondant au départ d'eau et d'alcool retenus. De 97° à 745°, se manifeste un palier rigoureusement horizontal, relatif au sel anhydre. Le chimiste dispose donc d'un très large domaine pour effectuer le séchage au cours de ce dosage bien classique.

I. HEXACHLOROPLATINATE

Le précipité jaune de formule $[PtCl_6]Tl_2$ formé à partir d'azotate de thallium (I) et d'acide hexachloroplatinique perd l'eau et l'alcool retenus jusqu'à 65°. Il est anhydre et stable entre 65° et 155°. Au-delà, commence la dissociation, d'abord très lente jusqu'à 470°, rapide au-dessus. Elle s'achève à 710°; le résidu est formé de platine pur. Ce sel de thallium est donc moins robuste que les composés alcalins correspondants.

J. COMPLEXE INTERNE AVEC LA THIONALIDE (β-AMINO-NAPHTALIDE DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE)

L'obtention du dérivé de formule $C_{10}H_7–NH–CO–CH_2–STl$ a lieu en suivant rigoureusement les indications de R. Berg et E. S. Fahrenkampf[10]. La courbe de pyrolyse (Fig. 11) montre d'abord, jusqu'à 69°, une descente accusant la perte d'eau et d'acétone provenant du lavage. Le domaine du complexe anhydre s'étend de 69° à 156°. La température de 110° indiquée par les auteurs ci-dessus est donc convenable et se situe au milieu du palier. Après 156°, commence la destruction avec charbonnement et dégagement gazeux. Le dosage à la thionalide constitue, à notre sens, la meilleure forme de dosage gravimétrique du thallium.

K. COMPLEXE INTERNE AVEC LE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE

Ce dérivé de formule $C_7H_4NS_2Tl$ est préparé en suivant la technique opératoire de G. Spacu et M. Kuras[11]. La courbe de pyrolyse (Fig. 12) présente d'abord une branche descendante jusqu'à 52°, relative à la perte d'ammoniaque provenant du lavage. De cette température à 217° apparaît un palier bien horizontal traduisant la zone d'existence du complexe anhydre. Au-dessus, celui-ci charbonne et dégage des produits gazeux.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de Chevenard, les auteurs ont assigné pour les dérivés du *thallium* les limites de séchage ou de calcination suivantes avant pesée. Trioxyde préparé chimiquement: 126° à 230°; trioxyde préparé électrolytiquement: 156° à 283°; chlorure: 56° à 425°; iodure: 70° à 473°; sulfate: 92° à 355°; thallichlorure lutéocobaltique: 50° à 210°; chromate: 97° à 745°; hexachloroplatinate: 65° à 155°; complexe avec la thionalide: 69° à 156°; complexe avec le mercaptobenzothiazole: 52° à 217°.

Bibliographie p. 217.

Les deux trioxydes qu'ils ont préparés accusent par chauffage la formation transitoire du corps $3Tl_2O_3 \cdot Tl_2O$, mais, au-dessus de 600°, ils se comportent différemment. Obtenu chimiquement, le trioxyde présente deux domaines thermiques d'existence.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance the authors have established the following limits for drying or ashing, of thallium derivatives before weighing. Trioxide prepared chemically: 126° to 230°; trioxide prepared electrolytically: 156° to 283; chloride: 56° to 425°; iodide: 70° to 473°; sulphate: 92° to 355°; luteocobaltic thalliumchloride: 50° to 210°; chromate: 97° to 745°; hexachloroplatinate: 65° to 155°; thionalide complex: 69° to 156°; mercaptobenzothiazole complex: 52° to 217°.

The two trioxides which have been prepared show signs of a transitory formation of $3Tl_2O_3 \cdot Tl_2O$ on heating, but above 600° they behave differently. The chemically prepared trioxide shows two ranges of thermal stability.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD stellten die Verfasser für die Derivate des Thalliums die Grenzen der Trocknung oder des Glühens vor der Wägung fest. Chemisch bereitetes Trioxyd: 126 bis 230°; elektrolytisch bereitetes Trioxyd: 156 bis 283°; Chlorid: 56 bis 425°; Jodid: 70 bis 473°; Sulfat: 92 bis 355°; Luteokobalt-Thalliumchlorid: 50 °bis 210°; Chromat: 97 bis 745°; Hexachloroplatinat: 65 bis 155°; Komplex mit Thionalid: 69 bis 156°; Komplex mit Merkaptobenzthiazol: 52 bis 217°.

Die beiden bereiteten Trioxyde ergeben bei Erhitzen als Übergangsform $3Tl_2O_3 \cdot Tl_2O$, verhalten sich aber oberhalb von 600° verschieden. Das auf chemischem Wege erhaltene Trioxyd hat zwei thermische Existenzgebiete.

BIBLIOGRAPHIE

[1] T. CARNELLEY, J. WALKER, *J. chem. Soc.*, 53 (1888) 89.
[2] M. E. HEIBERG, *Z. anorg. Chem.*, 35 (1903) 347.
[3] J. BESSON, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1226.
[4] F. MACH, W. LEPPER, *Z. anal. Chem.*, 68 (1926) 40.
[5] L. F. HAWLEY, *J. Am. chem. Soc.*, 29 (1907) 1011.
[6] W. STRECKER, P. DE LA PENA, *Z. anal. Chem.*, 67 (1925/26) 257, 264.
[7] G. SPACU, A. POP, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 322.
[8] D. HIBERT, C. DUVAL, *Compt. rend.*, 204 (1937) 780.
[9] L. MOSER, A. BRUKL, *Monatsh.*, 47 (1926) 709.
[10] R. BERG, E. S. FAHRENKAMPF, *Z. anal. Chem.*, 109 (1937) 305.
[11] G. SPACU, M. KURAS, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 90.

Reçu le 11 février 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XIV. DOSAGE DU LANTHANE*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

On a proposé de doser gravimétriquement le lanthane sous forme d'
Hydroxyde
Oxalate
Oxinate (Hydroxy-8 quinoléate).
Examinons la pyrolyse de chacun de ces précipités.

A. HYDROXYDE

L'hydroxyde $(HO)_3La$ est préparé, à l'air libre, en traitant l'azotate de lanthane par l'ammoniaque et en le séchant sommairement. Dans ces conditions, il se carbonate d'une manière assez profonde. La courbe de chauffage (Fig. 1) est sans cesse décroissante jusqu'à 944°, température au-dessus de laquelle existe l'oxyde pur La_2O_3 (D'autres auteurs ont donné 900° et 905°; nous arrivons au même chiffre de 944° pour deux préparations différentes).

Jusqu'à 65°, l'humidité et l'ammoniaque retenues disparaissent en grande partie. L'hydroxyde cesse de se déshydrater à 370° et l'on arrive à cette température à l'oxyde chargé de carbonate basique $CO_2.La_2O_3$.Ce dernier reste stable jusqu'à 467°, perd lentement du gaz carbonique jusqu'à 738°; enfin, la dissociation s'accélère pour se terminer à 944°.

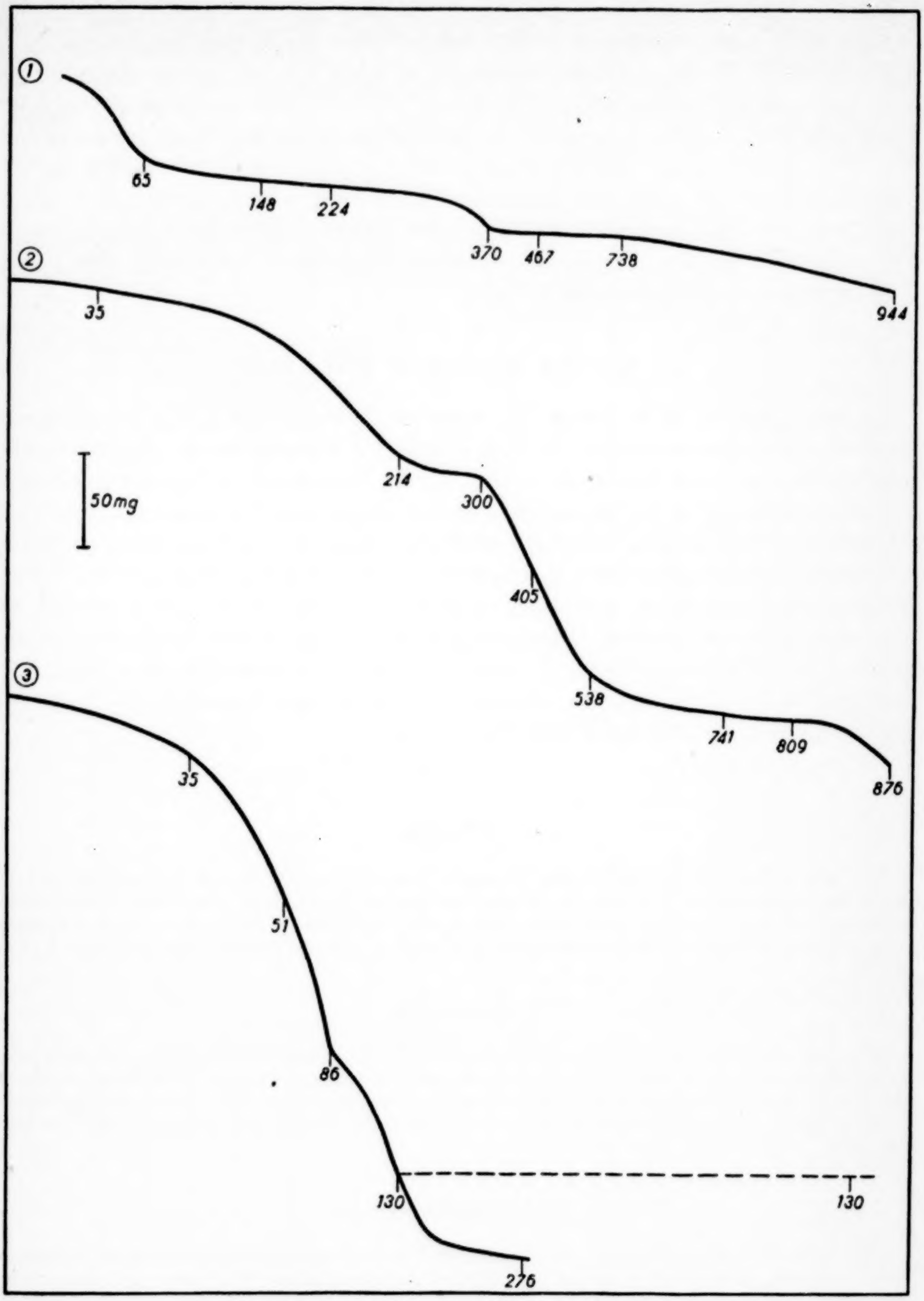
B. OXALATE

Par action de l'acide oxalique sur la solution neutre d'azotate de lanthane, on précipite l'oxalate $(C_2O_4)_3La_2.11H_2O$ que l'on maintient pendant deux heures à 40°. La courbe de thermolyse (Fig. 2) descend continuellement jusqu'à 676°. La déshydratation complète se situe au voisinage de 300°, où l'on observe un changement de pente. Jusque vers 700°, il y a perte d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, de façon à aboutir au carbonate basique $CO_2.La_2O_3$ qui reste à peu près stable jusqu'à 800°. On voit que ce carbonate n'a pas le même domaine d'existence

---

[*] Pour XIII, voir S. PELTIER ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 210.

Bibliographie p. 221.



Courbes de pyrolyse des dérivés du lanthane:
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Oxalate; Fig. 3. Oxinate

Bibliographie p. 221.

que s'il se forme en même temps que l'hydroxyde. La température de 400° préconisée pour son obtention à poids constant nous paraît bien trop basse. H.J. BACKER et K. H. KLAASSENS[1] assignent 500° pour la température maximum de dessication de ce carbonate. On remarquera que nos températures de 405° et 538° (mesurées à ± 1° près) figurent sur la descente de la courbe et non sur un palier. En toute rigueur, le carbonate basique pesé entre 700° et 800° — disons à 741° — ne présente pas un palier rigoureusement horizontal, mais la déviation de poids aux deux bouts ne dépasse pas 1/100. Enfin, à 876°, on aboutit à l'oxyde La_2O_3 qui se forme ainsi plus bas que dans le cas de l'hydroxyde (carbonaté). On pèsera, par exemple, après dessication à 900°.

C. OXINATE (HYDROXY-8 QUINOLÉATE)

La précipitation et le lavage du corps de formule $(C_9H_6ON)_3La$ s'effectuent conformément aux indications de T. I. PIRTEA[2]. L'enregistrement (Fig. 3) montre une courbe sans cesse décroissante jusqu'à 276°, température à laquelle on observe un charbonnement et un dégagement gazeux important. La température de 130° indiquée par PIRTEA pour le séchage ne se traduit sur la courbe par aucun accident.

Sur un autre enregistrement, nous avons porté à 130° pendant 3 heures un nouvel échantillon d'oxinate de lanthane, en faisant fonctionner la thermobalance de CHEVENARD en thermostat. Nous avons obtenu un palier bien horizontal (représenté en pointillé sur la Figure 3), ce qui prouve que, conformément à l'auteur, il est possible d'obtenir un poids constant pour ce dosage. Rappelons qu'il n'en est pas toujours ainsi chez les divers oxinates.

RÉSUMÉ

Les trois méthodes gravimétriques proposées jusqu'ici pour le dosage du *lanthane* ont été soumises à l'expérience. L'oxyde provenant de l'hydroxyde doit être chauffé au moins à 944°, celui qui est issu de l'oxalate doit être maintenu, au moins à 876°. Le carbonate basique acquiert un poids à peu près constant entre 700° et 800°; enfin, l'oxinate sera maintenu à 130°.

SUMMARY

The three gravimetric methods so far proposed for the determination of lanthanum have been tried out experimentally. The oxide prepared from the hydroxide must be heated to at least 944° and that obtained from the oxalate at not less than 876°. The basic carbonate reaches almost constant weight between 700° and 800°. Finally the oxinate should be kept at 130°.

ZUSAMMENFASSUNG

Die drei bisher vorgeschlagenen gravimetrischen Methoden zur Lanthanbestimmung wurden experimentell kontrolliert. Das aus dem Hydroxyd entstehende Oxyd muss auf mindestens 944° erhitzt werden, das aus Oxalat entstandene muss mindestens auf 876° gehalten werden.

Bibliographie p. 221.

Das basische Karbonat nimmt zwischen 700° und 800° ein ungefähr konstantes Gewicht an; das Oxinat soll auf 130° gehalten werden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. J. Backer, K. H. Klaassens, *Z. anal. Chem.*, 81 (1930) 104.

[2] T. I. Pirtea, *Z. anal. Chem.*, 107 (1936) 191.

Reçu le 17 février 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XV. DOSAGE DU CÉRIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Gravimétriquement, et sous les valences 3 ou 4, on a proposé de doser le cérium en

Peroxyde
Iodate
Sulfate
Hexacyanoferrate double
Oxalate
Oxinate.

L'étude thermogravimétrique de ces six corps nous a conduits aux résultats suivants.

A. PEROXYDE

On traite une solution aqueuse de nitrate de cérium (III) par l'ammoniaque et l'eau oxygénée à 3%. Le précipité formé perd la plus grande partie de son eau jusqu'à 89° (Fig. 1), puis, la déshydratation se poursuit lentement jusque vers 450°; après quoi, le peroxyde formé CeO_2 ne change pas de poids jusqu'à 814°, limite de l'expérience.

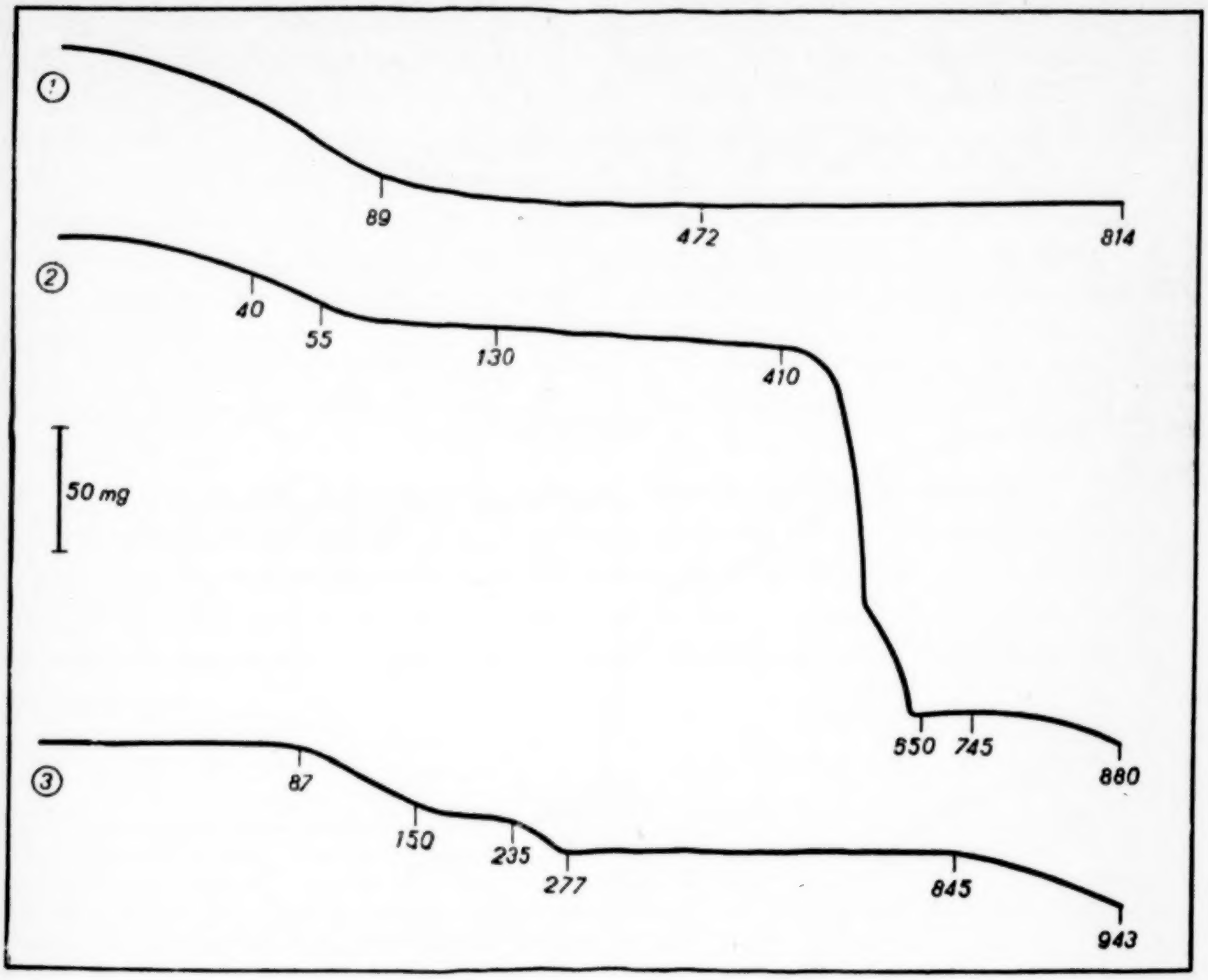
B. IODATE

Le précipité de formule $2\,(IO_3)_4Ce \cdot IO_3K \cdot 8\,H_2O$ se dose surtout par volumétrie. CHERNIKHOV ET USPENKAYA[1] ont proposé de le peser, mais après lavage avec l'éther et séchage à 40–45°. En fait, la courbe de pyrolyse (Fig. 2) est sans cesse décroissante et présente entre 410° et 650° une brusque descente correspondant à un départ d'oxygène et d'iode (analogie avec les iodates alcalino-terreux). Entre 650° et 746°, on aurait un mélange d'iodure de potassium et de periodate de cérium, sel non décrit jusqu'ici. Le résidu à 880° contient du peroxyde de cérium. Non utilisable pour la gravimétrie, cette courbe laisse entrevoir de nouvelles recherches en chimie minérale pure.

---

* Pour XIV, voir Th. DUVAL et CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 218.

Bibliographie p. 225.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cérium
Fig. 1. Peroxyde; Fig. 2. Iodate; Fig. 3. Sulfate

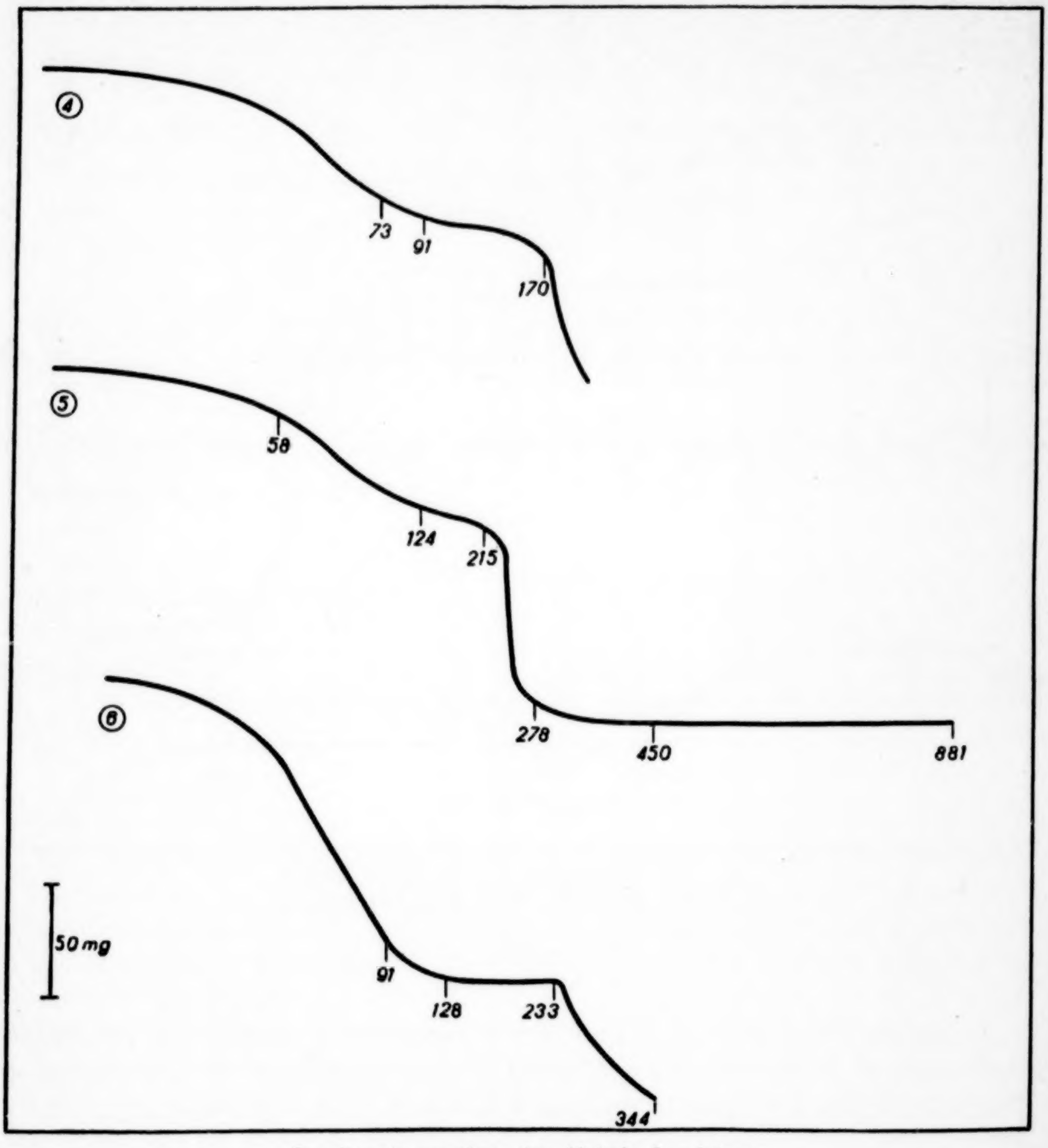
C. SULFATE

Le sulfate utilisé provient de l'attaque du carbonate de cérium-(III) par l'acide sulfurique. Il retient dans les conditions de notre expérience un peu plus de 4 molécules d'eau; c'est donc un mélange d'hydrates. Il est anhydre de 277° à 845°, température qu'il ne faut pas dépasser sous risque de perte de gaz sulfureux. Nous n'avons pas chauffé à une température nécessaire pour obtenir le peroxyde, ce qui est inutile en analyse ou dans la mesure des poids atomiques. Les deux brisures à 150° et 235° ne correspondent pas à des résultats simples, sans doute parce que le produit de la reprise par l'acide sulfurique est un mélange d'hydrates.

D. HEXACYANOFERRATE DOUBLE

P. Spacu[2] indique $[Fe(CN)_6]CeK \cdot 4\,H_2O$ pour la formule du précipité résultant de l'action du nitrate de cérium-(III) sur l'hexacyanoferrate tétrapotassique. Cet

Bibliographie p. 225.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cérium
Fig. 4. Hexacyanoferrate; Fig. 5. Oxalate; Fig. 6. Oxinate

hydrate doit être séché dans le vide, à basse température. Chauffé, il perd en effet constamment du poids (Fig. 4) et, à partir de 170°, le dégagement de cyanogène s'accélère; on n'observe pas de palier correspondant à l'apparition du trihydrate à 100°.

E. OXALATE

Le produit précipité à l'aide de nitrate de cérium-(III) et d'acide oxalique,

Bibliographie p. 225.

maintenu pendant plusieurs heures à 60°, contenait de 10 à 11 molécules d'eau; c'était vraisemblablement un mélange d'hydrates. La courbe enregistrée (Fig. 5) ne montre aucune distinction entre le départ d'eau, d'oxyde de carbone et de gaz carbonique. Elle décroît jusqu'à 450°. Au-delà et jusqu'à 881°, on observe un palier bien horizontal se rapportant au peroxyde CeO_2.

Nous n'observons pas de palier à 100° correspondant au trihydrate, forme qui a été proposée pour le dosage. Le calcul montre que la déshydratation est complète à 229°, mais il n'est pas question de peser le produit anhydre, puisqu'il se détruit dès cette température.

F. OXINATE

L'oxinate $(C_9H_6ON)_4Ce \cdot 2H_2O$ est préparé d'après les indications de PIRTEA[3]. Déshydraté à l'état humide (Fig. 6), il présente un palier bien horizontal s'étendant de 128° à 233°, température à laquelle commence brusquement la destruction avec dégagement gazeux et charbonnement. La température de 110° indiquée par BERG ET BECKER[4] nous paraît donc un peu faible pour avoir la certitude d'un poids constant.

RÉSUMÉ

Pour obtenir des résultats corrects au cours de la gravimétrie du cérium, l'analyse à l'aide de la thermobalance de **CHEVENARD** nous a montré qu'il fallait sécher l'hydroxyde au-dessus de 450°, l'iodate à 40–45°, le sulfate entre 277° et 845°, l'hexacyanoferrate à 20°, l'oxalate au-dessus de 450° et l'oxinate entre 128° et 233°.

SUMMARY

In order to obtain correct results in the gravimetric determination of cerium, analysis with the help of the **CHEVENARD** thermobalance has shown that it is necessary to ignite the hydroxide above 450°, the iodate at 40–45°, the sulphate between 277 and 845°, the hexacyanoferrate at 20°, the oxalate above 450° and the oxinate between 128 and 233°.

ZUSAMMENFASSUNG

Um bei der Gravimetrie von Cerium korrekte Resultate zu erhalten, muss man, wie eine Untersuchung mit Hilfe der Thermowage von **CHEVENARD** uns zeigte, das Hydroxyd oberhalb von 450°, das Jodat bei 40–45°, das Sulfat zwischen 277° und 845°, das Hexacyanoferrat bei 20°, das Oxalat oberhalb von 450° und das Oxinat zwischen 128° und 233° trocknen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Y. A. CHERNIKHOV, T. A. USPENKAYA, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 276.
[2] P. SPACU, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 28.
[3] T. I. PIRTEA, *Bul. chim. Soc. Romane*, 39 (1937/38) 83.
[4] R. BERG, E. BECKER, *Z. anal. Chem.*, 119 (1940) 1.

Reçu le 4 mars 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XVI. DOSAGE DU NÉODYME*

par

Mlle THÉRÈSE DUVAL et CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Cette Note se rapporte à l'étude thermogravimétrique de l'hydroxyde et de l'oxalate de néodyme, formes habituelles du dosage pondéral.

A. HYDROXYDE

L'hydroxyde gélatineux résultant de l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de néodyme, perd d'abord l'excès d'eau jusqu'à 73°, comme le montre la Fig. 1. Entre 80° et 218°, on peut admettre que le palier bien horizontal correspond à l'hydroxyde $(HO)_3Nd$. Entre 270° et 317°, apparaît un autre palier, parallèle au précédent, mais beaucoup plus court; c'est le domaine d'existence de l'hydrate $Nd_2O_3 \cdot 3/2\ H_2O$, déjà signalé. Après quoi, la courbe descend lentement sans laisser soupçonner l'existence du monohydrate $Nd_2O_3 \cdot H_2O$. Au-dessus de 608°, se manifeste le palier correspondant à l'oxyde Nd_2O_3. Contrairement au lanthane, on ne voit pas apparaître de carbonate basique et contrairement au praséodyme et au cérium, il ne se manifeste pas de peroxydes.

B. OXALATE

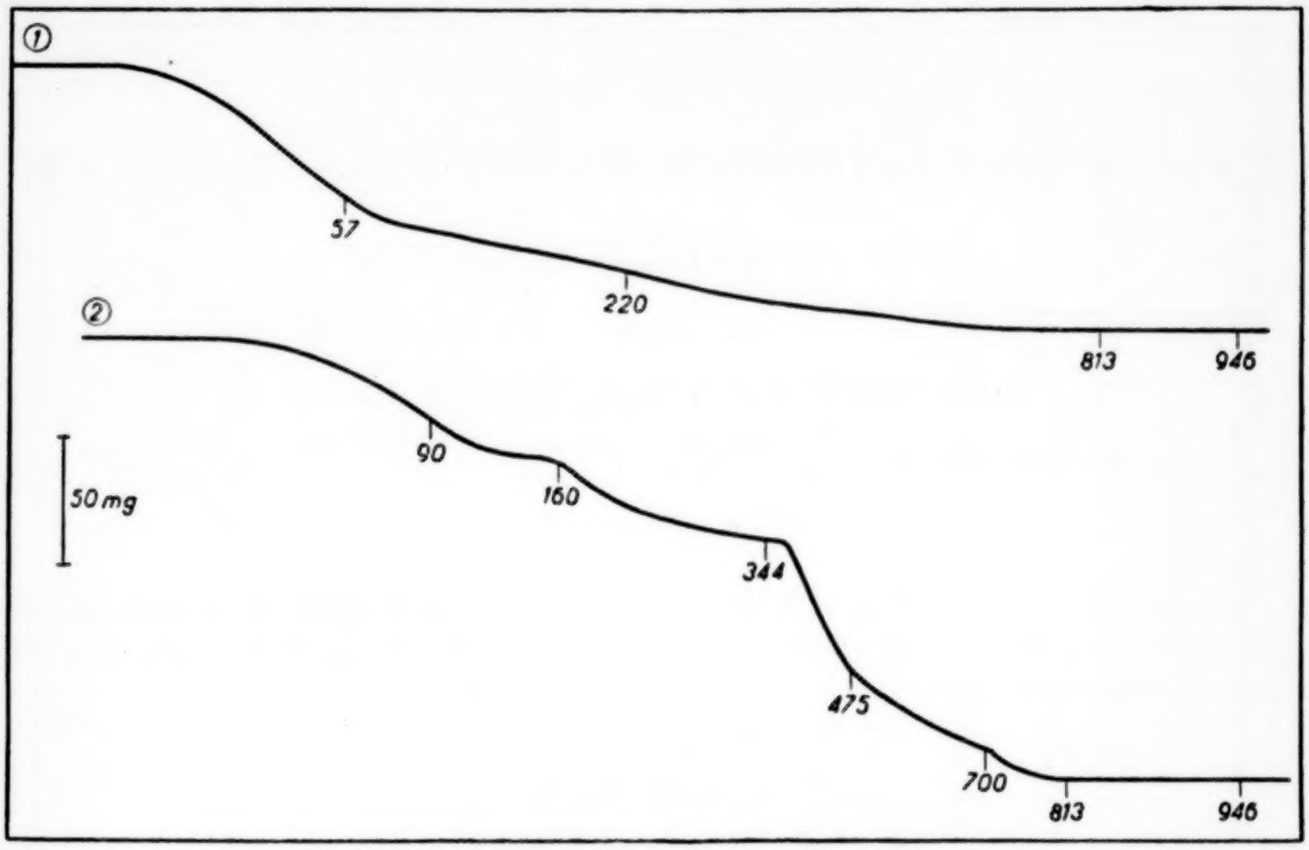
L'oxalate de néodyme est précipité en traitant le sulfate, additionné d'ammoniaque jusqu'à neutralité, par une solution à 10% d'acide oxalique. On filtre au bout de 12 heures et lave avec le même acide étendu et chaud.

La courbe de pyrolyse (Fig. 2) montre d'abord une descente accusant la perte d'eau de lavage, jusqu'à 69°; à cette température, nous sommes en présence du décahydrate qui perd progressivement ses molécules d'eau jusqu'à 290° environ. L'existence du dihydrate se manifeste vers 196° et celle du trihydrate vers 129°.

De 290° à 350°, un palier sensiblement horizontal traduit le domaine d'existence de l'oxalate anhydre. On pourrait donc, à la rigueur, peser le néodyme sous cette forme et dans ces limites de température. De 350° à 813°, l'oxyde de carbone et le

---

* Pour XV, voir T. Duval et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 222.



Courbes de pyrolyse des dérivés du néodyme
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Oxalate

gaz carbonique se dégagent simultanément, sans qu'on puisse déceler, comme dans le cas du calcium, la formation transitoire d'un carbonate. A partir de 813°, nous avons la zone d'existence de l'oxyde Nd_2O_3.

RÉSUMÉ

Au cours du dosage gravimétrique du néodyme, l'hydroxyde devra être maintenu au-dessus de 608° et l'oxalate décahydraté au-dessus de 813°, pour pouvoir effectuer une pesée correcte. L'oxalate anhydre peut être estimé après dessication entre 290° et 350°.

SUMMARY

In the gravimetric determination of neodymium, the hydroxide should be heated to above 608° and the oxalate decahydrate to above 813°, in order to ensure a correct weight. The anhydrous oxalate can be weighed after heating between 290° and 350°.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der gravimetrischen Neodymiumbestimmung, muss das Hydroxyd oberhalb von 608° und das Oxalat (Dekahydrat) oberhalb von 813° gehalten werden, um eine genaue Wägung zu erreichen. Das wasserfreie Oxalat kann nach Trocknung zwischen 290° und 350° bestimmt werden.

Reçu le 4 mars 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XVII. DOSAGE DU SAMARIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

L'hydroxyde et l'oxalate constituent les formes habituelles de dosage gravimétrique du samarium. L'étude thermogravimétrique de ces deux corps conduit aux résultats suivants.

A. HYDROXYDE

Précipité dans l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de samarium, l'hydroxyde gélatineux offre une courbe de pyrolyse (Fig. 1) sans cesse décroissante jusqu'à 813°, température au-dessus de laquelle se forme l'oxyde Sm_2O_3, à poids constant. Cette courbe présente cependant deux changements de courbure, l'un vers 65° correspondant à la composition $(HO)_3Sm \cdot 3/2\,H_2O$, l'autre à $(HO)_3Sm$ pour 220°. Il n'y a aucun indice de carbonate basique.

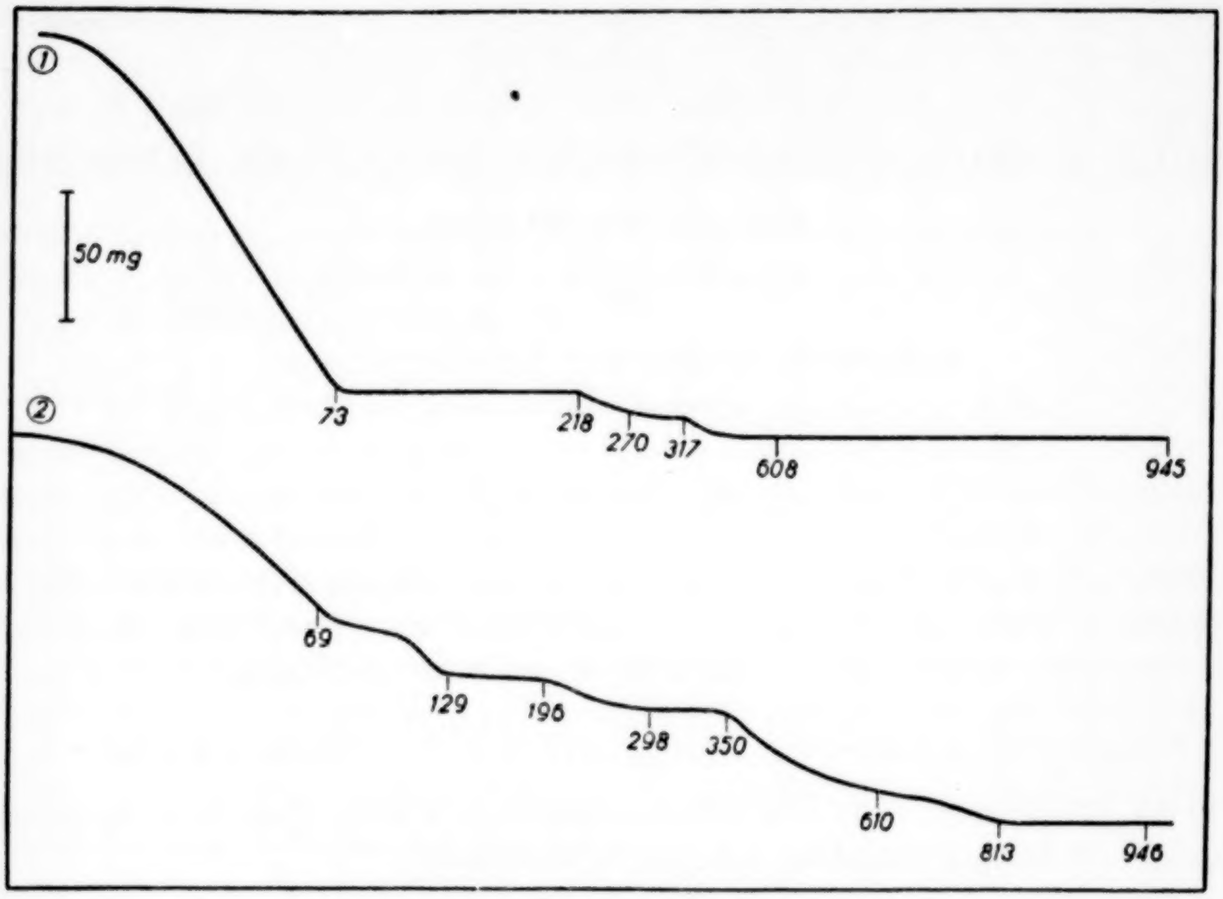
B. OXALATE

L'oxalate formé à 60° par réaction de l'acide oxalique sur le sulfate de néodyme est le décahydrate. Chauffé à sec, il perd 4 molécules d'eau jusqu'à 90°, où l'on observe une très légère inflexion dans la courbe (Fig. 2). Vers 160°, un nouveau changement de pente plus prononcé correspond à une autre perte de 2 molécules d'eau. C'est seulement entre 344° et 360° que se présente l'oxalate anhydre. Le court palier qui lui correspond n'est d'ailleurs pas rigoureusement horizontal. Au-dessus de 360° et jusqu'à 800°, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique se dégagent simultanément; on n'observe aucun indice de production de carbonate neutre; toutefois, vers 700°, un changement brusque de pente s'accorde assez bien avec l'existence du carbonate basique $2\,Sm_2O_3 \cdot CO_2$. Au-dessus de 800°, on trouve l'oxyde Sm_2O_3, à poids constant.

Les oxydes de néodyme et de samarium spectrographiquement purs, qui ont

---

* Pour XVI, voir T. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 226.



Courbes de pyrolyse des dérivés du samarium
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Oxalate

été utilisés au cours de l'élaboration des Notes XVI et XVII, furent mis aimablement à notre disposition par MM. TROMBE ET FOËX. Ceux-ci trouveront ici l'expression de nos remerciements les plus sincères.

RÉSUMÉ

Au cours du dosage pondéral du samarium, il faut calciner l'hydroxyde au-dessus de 813° et l'oxalate au-dessus de 800° pour obtenir la transformation intégrale en oxyde Sm_2O_3.

SUMMARY

In the gravimetric determination of samarium, it is necessary to ignite the hydroxide above 813° and the oxalate above 800° in order to ensure complete transformation to the oxide Sm_2O_3.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der gravimetrischen Samariumbestimmung muss man das Hydroxyd oberhalb von 813° und das Oxalat oberhalb von 800° glühen, um eine vollständige Umsetzung in das Oxyd Sm_2O_3 zu erreichen.

Reçu le 4 mars 1948

NOUVEAU DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CUIVRE AU MOYEN DU DICHROMATE

par

F. BURRIEL MARTI ET F. LUCENA CONDE

Laboratoires de chimie analytique de l'Université, Madrid (Espagne)

Il est connu qu'une solution neutre ou légèrement acide d'ions cuivre (II), en présence de thiocyanate et d'acide sulfureux donne un précipité blanc de SCNCu, dont quelques auteurs donnent la formule moderne: $(SCN)_2Cu_2$

$$2\ SO_4Cu + SO_2 + 2\ H_2O + 2\ SCNK \rightarrow 2\ SCNCu + SO_4K_2 + 2\ SO_4H_2 \qquad (I)$$

Cette précipitation du SCNCu est quantitative et a été utilisée en de nombreux procédés de dosages du cuivre, tels que les suivants:

1. Après avoir été précipité, le SCNCu est filtré, lavé, désséché et pesé (processus gravimétrique)[1, 2].

2. En précipitant le cuivre avec un excès connu de SCNK (en présence de SO_3H_2), chassant l'excès de SO_3H_2 et dosant l'excès de SCNK qui se sépare en filtrant le SCNCu. Cet excès de SCNK peut être déterminé avec NO_3Ag[3, 4] ou avec MnO_4K[5].

3. En faisant bouillir le précipité de SCNCu avec une base alcaline, il passe à Cu_2O. Celui-ci est traité avec Cl_3Fe et ClH, suivant la réaction:

$$Cu_2O + 2\ ClH + 2\ Cl_3Fe \rightarrow 2\ Cl_2Cu + 2\ Cl_2Fe + H_2O$$

donnant Cl_2Fe[6]; ou aussi en diluant le Cu_2O par ClH et dosant le Cl_2Cu_2 avec MnO_4K[3].

4. D'autres auteurs déterminent directement le SCNCu, une fois séparé par filtration de l'excès de SCNK utilisé dans la précipitation, en l'oxydant avec MnO_4K ou IO_3K, ce qui fait que non seulement le cuivre s'oxyde mais également le SCN'[7], suivant:

$$4\ SCNCu + 7\ IO_3K + 14\ ClH \rightarrow 4\ SO_4Cu + 4\ CNH + 7\ ClI + 7\ ClK + 5\ H_2O$$

5. La précipitation du SCNCu a été utilisée également en dosages potentiométriques par réduction de sels de cuivre (II) avec Cl_3Ti en présence de SCNK[8].

Dans tous les autres procédés qui emploient comme réducteur le SO_2, *il est*

Bibliographie p. 240.

indispensable de filtrer pour séparer le SCNCu du SCNK en excès, avant de faire le dosage.

Le procédé que nous avons étudié utilise la réaction:

$$3\ SCNCu + 2\ (SO_4)_3Fe_2 \rightarrow (SCN)_3Fe + 3\ SO_4Fe + 3\ SO_4Cu \qquad (II)$$

et nous déterminons le sel ferreux produit dans cette réaction en présence du $(SCN)_3$ Fe et du SCNK ajouté en excès en précipitant le cuivre.

Voyons les différentes opérations.

Précipitation du SCNCu

La précipitation selon (I) peut être réalisée de différentes manières. Quelques auteurs la font en présence de bisulfite, alors que d'autres emploient l'acide sulfureux. Le premier procédé est utilisé de préférence en gravimétrie où il n'y a pas lieu d'éliminer l'excès de réducteur, puisque celui-ci se sépare par simple filtration. Il n'en est pas de même dans les procédés comme celui que nous présentons, où nous devons éliminer l'excès de réducteur avant l'addition d'un oxydant (sel ferrique dans notre cas); il est préférable de précipiter avec de l'acide sulfureux, celui-ci s'éliminant facilement par ébullition dans un courant de CO_2; il n'y a évidemment aucun inconvénient à précipiter avec du bisulfite pour ensuite aciduler et éliminer l'acide sulfureux qui s'est formé.

Nous opérons en milieu neutre ou légèrement acide, puisque comme on le sait, le SCNCu est soluble dans des acides forts. La saturation du sel de cuivre (II) en solution, avec SO_2, se fait à froid puisque la solubilité de ce gaz est plus grande; nous chauffons ensuite jusqu'à ébullition et ajoutons la solution de SCNK N/5, lentement et en agitant, ce qui précipite immédiatement SCNCu blanc; il faut ajouter SCNK jusqu'à ce qu'une goutte ne produise pas de coloration verte en tombant. Nous avons choisi le SCNK de concentration N/5, du fait qu'une moindre concentration rendrait nécessaire l'addition d'un volume de réactif qui pourrait être excessif pour les concentrations courantes, et de plus un réactif plus concentré pourrait faire ajouter involontairement un grand excès de SCNK, ce qui n'est pas désirable pour notre dosage. L'addition de SCNK qui doit être très précise, se fait lentement avec une pipette graduée de 25 ml. Cette quantité est pour:

$$0.1\ g\ de\ Cu \rightarrow 0.15\ g\ SCNK \rightarrow 7.5\ ml\ SCNK\ N/5$$

Comme on le sait la précipitation est grandement perturbée par la présence d'agents oxydants et très spécialement de vapeurs nitreuses et d'acide nitrique. Sa présence se révèle par le fait qu'en ajoutant SCNK en excès à la solution neutre saturée de SO_2, elle reste d'une couleur verdâtre, la précipitation n'ayant pas lieu ou se produisant d'une façon incomplète. Ce fait est d'une importance particulière dans les cas ou le cuivre ou le laiton se dissolvent dans l'acide nitrique; il faut alors éliminer NO_3H avec SO_4H_2 concentré, par ébullition, jusqu'à apparition de fumées blanches de SO_3.

Bibliographie p. 240.

Elimination de l'excès de SO_2

Le SCNCu une fois précipité se trouve en présence d'un excès de SO_2; celui-ci doit être éliminé, et pour cela on chauffe à l'ébullition dans un courant de CO_2 jusqu'à ce que les gaz qui se dégagent ne décolorent plus une solution de MnO_4K diluée et acide (5 à 10 minutes). Dans ce procédé, il faut éviter soigneusement que la solution ne se concentre excessivement pour empêcher la décomposition du thiocyanate. Le volume doit osciller entre 200–250 ml (augmentant suivant la quantité de précipité).

Dissolution du thiocyanate de cuivre (I) dans le sulfate ferrique

Ce procédé réalisé selon (II) est d'une grande importance pour le dosage. Selon ce qu'il résulte de l'équation énoncée, l'acidité n'a presque pas d'importance. Mais il y a un facteur essentiel et dont nous devons tenir compte, c'est que dans cette réaction il se produit du sel de cuivre (II) et du thiocyanate de fer (III), en présence de l'excès de thiocyanate employé dans la précipitation antérieure. Le sel de cuivre (II) et le thiocyanate réagissent facilement en chauffant et lentement à froid:

$$6\ Cu^{\cdot\cdot} + 7\ SCN' + 4\ H_2O \rightarrow 6\ SCNCu + CNH + SO_4'' + 7\ H^{\cdot} \qquad (III)$$

en donnant à nouveau le SCNCu. Mais celui-ci, comme nous sommes en présence d'un excès de sel de fer (III), réagit selon:

$$6\ SCNCu + 8\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 2\ (SCN)_3\ Fe + 6\ Fe^{\cdot\cdot} + 6\ Cu^{\cdot\cdot} \qquad (IV)$$

En additionnant ces deux réactions, il en résulte:

$$7\ SCN' + 4\ H_2O + 8\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CNH + SO_4'' + 7\ H^{\cdot} + 6\ Fe^{\cdot\cdot} + 2\ (SCN)_3Fe \qquad (V)$$

Tout se produit donc comme si le $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydait le SCN′, le cuivre (II) agissant comme catalyseur. Nous avons observé cette réaction (V) quoique ne l'ayant pas étudiée à fond. Nous avons observé par exemple que si nous avons un sel ferrique en présence de SCNK et de sel de cuivre (II) en moindre quantité, dans un milieu neutre, en chauffant, la couleur rouge de $(SCN)_3Fe$ disparaissait rapidement en précipitant immédiatement SCNCu, le $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ étant réduit en $Fe^{\cdot\cdot}$. La conséquence de cette réaction (V) serait la formation d'une quantité de $Fe^{\cdot\cdot}$ supérieure à celle qui correspond à l'oxydation du SCNCu.

Nous avons pu éviter la réaction (V) en opérant à la *température ordinaire et surtout dans un milieu acide*, qui, comme nous le voyons par simple application de la loi d'action de masses, déplace l'équilibre vers la gauche. C'est pour cette raison que l'on acidifie avant d'ajouter le sulfate ferrique au thiocyanate de cuivre (I). L'acidité doit être suffisante pour éviter la réaction (III), mais pas assez forte pour produire la dissolution du SCNCu ou la décomposition du SCNK. Nous employons SO_4H_2, puisque ClH n'est pas indiqué ainsi que nous le verrons par la suite. Une acidité convenable est obtenue en ajoutant 25 ml de SO_4H_2 1 : 4, à 200–250

Bibliographie p. 240.

ml de la solution, cette acidité est précisément celle qui est nécessaire pour le dosage ultérieur avec le dichromate.

Nous acidulons donc le précipité de SCNCu en présence d'un excès de SCNK et traitons à froid avec du sulfate ferrique. Immédiatement on observe la dissolution du précipité, on obtient une solution rouge sang de $(SCN)_3Fe$. La réaction (II) se réalise très facilement à froid, mais nous devons tenir compte qu'elle est fortement réversible, les deux facteurs les plus importants étant les concentrations relatives de SCN′ et Fe···. Pour que la réaction se fasse dans le sens de la dissolution du SCNCu, la présence d'un excès de sel ferrique est une condition nécessaire. Le Fe··· combiné sous forme de $(SCN)_3Fe$ n'agit pas sur le SCNCu et il faut ajouter Fe··· en suffisance pour se combiner avec le SCN′ et oxyder le SCNCu. Comme preuve de la réversibilité de la réaction antérieure, nous avons observé que, si nous prenons une dissolution légèrement acide de sel ferreux et de sel de cuivre (II)et ajoutons du thiocyanate en excès, on constate la formation instantanée d'un abondant précipité blanc de SCNCu et d'une coloration rouge de $(SCN)_3Fe$, probablement suivant:

$$SO_4Fe + SO_4Cu + 4\ SCNK \rightarrow SCNCu + 2\ SO_4K_2 + (SCN)_3Fe \qquad (VI)$$

Ce précipité de SCNCu se dissout immédiatement si nous ajoutons du sel ferrique.

La réaction (II) est donc réversible, se déplaçant facilement vers la droite en présence d'un excès de Fe··· et vers la gauche en excès de SCN′. C'est pour cela que, dans la précipitation du SCNCu indiquée, il faut éviter un grand excès de SCNK, puisque celui-ci nous oblige à ajouter du sulfate ferrique en quantité excessive. Cependant, tandis que dans des conditions normales, il faut ajouter uniquement une quantité modérée de $(SO_4)_3Fe_2$ M/2 pour que la réaction (II) se fasse dans le sens convenable.

Dosage des ions ferreux en présence des ions thiocyaniques

Le SCNCu une fois dissous et oxydé, nous nous trouvons en présence d'une solution sulfurique de couleur rouge intense, qui contient Cu··, Fe··, Fe···, K·, SO_4'', H· et $(SCN)_3Fe$ peu dissocié. Nous devons déterminer le Fe·· en présence de SCN′ en éliminant la couleur rouge, qui rendrait impossible l'usage d'un indicateur. Le Fe·· doit être déterminé par les procédés ordinaires d'oxydation avec MnO_4K ou $Cr_2O_7K_2$. L'un quelconque de ces oxydants dans les conditions dans lesquelles l'on opère agirait sur le SCN′. Il est évident que nous pourrions précipiter á l'aide d'une quantité exactement connue de SCNK et doser directement en tenant compte de la quantité d'oxydant employée par le SCNK; ceci se justifierait par le fait que cette oxydation du SCNK est quantitative (9) (10), servant aux dosages tant du SCN′ que du cuivre (II) vus précédemment. Mais ce procédé aurait le grave inconvénient que l'agent oxydant utilisé pour le SCNK serait de beaucoup supérieur à celui nécessaire à l'oxydation du Fe··. Devant ces faits, nous avons étudié un dosage du $Fe^{\cdot\cdot}$, sans que le SCN' soit oxydé. Un tel procédé doit être possible dans des conditions déterminées, du fait que le $Fe^{\cdot\cdot}$ est un réducteur beaucoup plus fort que le SCN'. Le problème consiste donc à opérer dans des conditions telles que le SCN' reste inaltéré, malgré la présence du réactif oxydant.

On sait que les facteurs les plus importants des réactions d'oxydo-réduction sont: les potentiels respectifs, les concentrations et la rapidité de la réaction. Nous tiendrons compte du premier facteur et étudierons premièrement le dosage avec dichromate dont le potentiel est moins élevé que celui du permanganate.

Ensuite, nous opérerons avec ce dernier, mais en diminuant son potentiel d'oxydation par la présence de sels de manganèse. Simultanément nous augmenterons le potentiel réducteur du système $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ en éliminant les ions ferriques par l'adjonction d'acide phosphorique. Mais surtout, ce qui a plus d'intérêt et d'influence, c'est la variation de la concentration des ions en présence. Evidemment pour obtenir l'effet désiré, le plus facile sera de diminuer la concentration des ions thiocyaniques, puisque ceux-ci ne doivent pas être oxydés. Pour diminuer cette concentration, on élimine le SCN' sous forme d'un complexe soluble peu dissocié, puisqu'un précipité gênerait le dosage. De tous ces complexes, nous avons choisi ceux du mercure, du fait de leur plus grande stabilité. Les sels mercuriques forment en présence de SCN' un complexe type $[(SCN)_4Hg]''$ et un précipité $(SCN)_2Hg$. Ce dernier possède l'intéressante propriété de se dissoudre dans un excès de sel mercurique. La constitution de ce complexe semble être du type Cl-Hg-SCN NO_3HgSCN, etc.[11, 12]. La quantité de $Hg^{\cdot\cdot}$ nécessaire pour former le $(SCN)_2Hg$ est précisément celle qu'il faut ajouter à la solution de SCN', colorée avec du sel ferrique, pour produire la décoloration totale. Tenant compte de ceci, nous étudierons séparément le dosage avec le dichromate et le permanganate.

1°. *Dosage avec le dichromate*

Dans ce dosage, nous ne pouvons pas utiliser le ferricyanure comme "indicateur externe", puisque celui-ci produit un précipité jaune avec $Hg^{\cdot\cdot}$, quoiqu'il soit sous forme de complexe, ce qui évite la formation de $[Fe(CN)_6]_2Fe_3$. Parmi les "indicateurs internes" (certes beaucoup plus commodes), nous disposons en nos laboratoires uniquement de la diphénylamine que nous employons en solution sulfurique à 1 %. En utilisant cet indicateur pour doser le sel ferreux en présence de thiocyanate sous forme de complexe mercurique, il faut tenir compte que les sels mercuriques entravent son action[13, 14]. Par contre, cette perturbation ne se produit pas si le mercure est sous forme de complexe. Nous opérons avec les solutions suivantes:

Solution de SCNK N/5 et N/2 approximativement.
Solution de $(NO_3)_2Hg$ M/2 et M/5.
Solution N/10 de $Cr_2O_7K_2$.
Solution 1 : 4 de SO_4H_2.
Solution de PO_4H_3 $d = 1.75$

Solution de diphénylamine: 1 g de diphénylamine dans 100 ml de SO_4H_2 concentré.

Solution de SO_4Fe: 35 g de sel cristallisé dans 1 litre d'eau.

Premièrement nous déterminons l'équivalence entre les solutions de SCNK N/2 et $(NO_3)_2Hg$ M/2. Pour cela nous prenons 10 ml de solution de ce dernier sel et lui ajoutons quelques gouttes de solution de sulfate ferreux, 3 ml de NO_3H concentré et dosons avec la solution de SCNK jusqu'à apparition d'une couleur rougeâter faible. Comme moyenne de trois dosages, on emploie 22.1 ml de SCNK, ce qui nous donne: 10 ml $(NO_3)_2Hg$ emploient 22.10 ml de SCNK pour former $(SCN)_2Hg$. 10 ml de $(NO_3)_2Hg$ emploieront 11.05 ml de SCNK pour former $SCN\text{-}Hg\text{-}NO_3$.

Nous procédons alors au dosage de 10 ml de la solution de sel ferreux en présence de quantités variables de SCN', la quantité de $Hg^{\cdot\cdot}$ restant constante.

TABLE I

ml SCNK N/2	ml$(NO_3)_2$Hg M/2	Composés formés	ml $Cr_2O_7K_2$ 0.1 N	Observations
1	5	$SCN\text{-}Hg\text{-}NO_3$ + $(NO_3)_2Hg$	13.5	Le virage est du vert au bleu noir, caractéristique de la diphénylamine en présence de sel mercurique
2	5		13.4	
3	5		13.5	
4	5		13.5	
5	5	$SCN\text{-}Hg\text{-}NO_3$	13.5	Virage normal sans précipitation
6	5	$SCN\text{-}Hg\text{-}NO_3$ + $(SCN)_2Hg$	13.5	Bon virage normal sur fond de précipité de $(SCN)_2Hg$ dont la quantité augmente avec celle de SCNK
7	5		13.4	
8	5		13.5	
9	5		13.6	
10	5	$(SCN)_2Hg$	13.5	
11	5	$(SCN)_2Hg$ $[Hg(SCN)_4]''$		Pas de virage, le SCNK est oxydé

Pour le dosage en l'absence de SCNK on obtient: 10 ml de la solution ferreuse équivalent à 13.50 ml de $Cr_2O_7K_2$ 0.1 N. On peut donc observer que toutes les valeurs obtenues sur la table ci-dessus sont correctes. Nous voyons que le $(SCN)_2Hg$ de même que le NO_3HgSCN ne perturbent pas l'évaluation des sels ferreux avec le dichromate. Mais ainsi que nous l'indiquions déjà, on obtient les meilleurs résultats *à égalité de concentration molaires de sel mercurique et thiocyanate,* puisque dans ce cas il n'y a ni précipité, ni excès de $Hg^{\cdot\cdot}$ qui puissent changer ou entraver le virage. Evidemment il est à espérer qu'avec des indicateurs comme l'acide diphénylamine-sulfonique, sur lesquels le sel mercurique n'a aucune action, on puisse opérer en présence d'un excès de celui-ci sans inconvénient.

Bibliographie p. 240.

Tenant compte de ceci, nous faisons les dosages suivants, dans lesquels nous mettons des quantités approximativement équimoléculaires de SCN' et $Hg^{\cdot\cdot}$.

a) avec des quantités de $Fe^{\cdot\cdot}$ constantes: 10 ml de solution 0. 1335 N.

TABLE II

ml SCNK N/5	ml $Cr_2O_7K_2$ 0.1 N utilisés	Observations
5	13.35	Dans aucun cas il ne se produit de précipité, il existe un bon virage du vert au violet et, comme on le voit, les résultats ont des erreurs pratiquement nulles
10	13.36	
20	13.35	
30	13.35	
40	13.35	
50	13.35	

b) Pour des quantités de $Fe^{\cdot\cdot}$ variables; 10 ml de SCNK N/5 dans tous les cas et 10 ml de $Hg^{\cdot\cdot}$ M/5 sous forme de nitrate dans les déterminations, 1, 3 et 5 et sous forme de sulfate dans les 2, 4.

TABLE III

$Fe^{\cdot\cdot}$ g	ml $Cr_2O_7K_2$ 0.1 N utilisés	$Fe^{\cdot\cdot}$ trouvé g	Erreur %
0.0372	6.65	0.0371	— 0.2%
0.0745	13.35	0.0745	—
0.1490	26.70	0.1490	—
0.1863	33.35	0.1863	—
0.2236	40.00	0.2233	— 0.1%

c) Pour des quantités variables de $Fe^{\cdot\cdot}$ et SCN' en proportions approximativement égales à celles dans lesquelles se trouvent ces ions lors de ce dosage du cuivre.

TABLE IV

$Fe^{\cdot\cdot}$ g	ml SCNK 0.2 N utilisés	ml $Cr_2O_7K_2$ 0.1 N utilisés	$Fe^{\cdot\cdot}$ trouvé g	Erreur %
0.0403	2.5	7.20	0.0402	— 0.2%
0.0806	5.0	14.45	0.0806	—
0.1613	10.0	28.85	0.1610	— 0.1%
0.2420	15.0	43.30	0.2417	— 0.1%

Toutes les évaluations antérieures ont été faites avec addition préalable de la quantité d'acide sulfurique et d'acide phosphorique usuelle pour le dosage à l'aide de la diphénylamine comme indicateur.

Nous devons tenir compte, en plus, que l'adjonction de sel mercurique, en masquant le SCN', supprime la couleur rouge du $(SCN)_3Fe$ gênant le dosage.

Bibliographie p. 240.

Perturbations des ions Cl′

Le Cl_2Hg ne produit pas quantitativement du fait de sa petite dissociation, les complexes et précipités dont nous faisons usage dans ce dosage. Ainsi, par exemple, une solution de $(SCN)_3Fe$ n'est pas complètement décolorée par Cl_2Hg. Si nous désirons faire le dosage en masquant le SCN′ avec Cl_2Hg, nous constatons que le SCN′ est oxydé; donc en présence de ions Cl′ tous les sels de Hg¨, normalement dissociés, sont transformés en chlorure; ainsi que nous l'avons observé, la présence de quantités notables de Cl′ est préjudiciable.

2°. *Evaluation avec permanganate*

Nous avons étudié le dosage de sel ferreux par le permanganate en présence de thiocyanate et nous arrivons à la conclusion que cette évaluation est possible seulement en présence de petites quantités de SCN′ (environ 10 ml de SCNK 0.1 N) et en utilisant le réactif de ZIMMERMAN-REINHART masquant le SCN′ par le sel mercurique. Du fait qu'il n'est pas fait un usage général du MnO_4K (dans notre dosage) nous n'exposons pas cette étude en détail.

Autres facteurs intervenant dans la détermination

Une fois rendu possible le dosage des sels de fer (II) formés selon (II) en présence de thiocyanate, nous nous trouvons devant un autre inconvénient. On sait en effet que les ions Cu¨ agissent comme catalyseurs sur l'oxydation du Fe¨ par l'oxygène de l'air, mais la difficulté est résolue par le fait que le dosage s'effectue dans une atmosphère de CO_2. C'est pour cela qu'une fois le SO_2 expulsé dans un courant de CO_2, nous laissons refroidir dans cette atmosphère, ce qui ne serait pas nécessaire, puisque le SCNCu ne s'oxyde pas par l'oxygène atmosphérique et le Fe¨ produit dans le traitement ultérieur avec Fe··· ne s'oxyde pas normalement, en quantité sensible, dans le court espace de temps que dure le dosage. Pour le reste, nous effectuons le dosage avec le dichromate, en employant la diphénylamine comme indicateur. L'acidité sulfurique est déjà établie d'une façon adéquate, puisque nous ajoutons SO_4H_2 en quantité suffisante (indiquée antérieurement). Nous devons donc ajouter seulement de l'acide phosphorique et cela en quantité supérieure à celle utilisée dans ce procédé, puisque nous nous trouvons avec une quantité de sel ferrique relativement grande, ce sel ayant été ajouté en excès en dissolvant le SCNCu. Nous employons 10 ml de PO_4H_3 d = 1.75.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Dans un matras Erlenmeyer de 500 ml avec tubes d'entrée et de sortie pour le gaz, on place la solution neutre ou légèrement acide de sel de cuivre (II) exempte d'agents oxydants et contenant de 0.063 à 0.315 g de cuivre sous forme de sulfate, dilué à un volume de 200–250 ml et saturé à froid dans un courant de SO_2. En continuant le passage de SO_2, on chauffe jusqu'à ébullition, en ajoutant à ce

Bibliographie p. 240.

moment SCNK 0.2 N avec une pipette de 25 ml graduée, goutte à goutte et en agitant continuellement jusqu'à la précipitation totale; on tient compte du volume de SCNK utilisé et l'on obtient instantanément un précipité blanc. *La solution doit rester parfaitement incolore,* une couleur verdâtre qui ne disparaît pas en ajoutant SCNK est due à la présence d'oxydants ou à une acidité excessive. Une fois la précipitation totale obtenue, on fait arriver dans la solution un courant rapide de CO_2 pur lavé avec MnO_4K dilué au moyen d'un robinet à trois voies. On maintient la solution à ébullition jusqu'à ce que les gaz, après passage dans MnO_4K très dilué et acidulé avec SO_4H_2, ne la décolore pas. Aussitôt que ceci se produit, on laisse refroidir toujours dans un courant de CO_2 jusqu'à température ordinaire. A la solution (de l'Erlenmeyer), on ajoute 25 ml de SO_4H_2 1 : 4 et une solution M/2 de $(SO_4)_3Fe_2$, goutte à goutte, en agitant énergiquement, jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous, laissant une solution fortement colorée en rouge. On ajoute en une fois (l'addition lente produirait un précipité de $(SCN)_2Hg$ qui se dissout avec lenteur, en ajoutant davantage de sel mercurique) un nombre de centimètres cubes de solution M/5 de nitrate ou sulfate mercurique égal à celui de SCNK 0.2 N employés dans la précipitation du SCNCu; de ce fait, la couleur rouge de la solution disparaît et passe aux couleurs mélangées du sel de cuivre (II) et du sel ferrique en excès. On ajoute 10 ml de PO_4H_3 d = 1.75, après quoi il reste une solution bleue de SO_4Cu, 3 gouttes de diphénylamine à 1 % et l'on dose immédiatement avec $Cr_2O_7K_2$ 0.1 N.

Calculs. Nous avons:

$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

$$6.357 \text{ g de Cu} \longrightarrow 1000 \text{ ml } Fe^{\cdot\cdot}\ 0.1\ N \longrightarrow 1000 \text{ ml } Cr_2O_7K_2\ 0.1\ N$$

$$x \text{ - } 1 \text{ ml}$$

$$x = 0.006357 \text{ g Cu équivalant à 1 ml } Cr_2O_7K_2\ 0.1\ N$$

Du fait que la quantité de dichromate employée doit être supérieure à 10 ml, (comme dans tous les dosages volumétriques) et inférieurs à 50, puisque au-dessus de cette quantité le virage de la diphénylamine est douteux[13], nous devrons opérer avec des quantités de Cu de 0.063 à 0.315 g, en recommandant spécialement une quantité de Cu d'environ 0.15 g, pour laquelle les erreurs sont minimes et le virage plus clair. Par cette méthode, les erreurs peuvent être encore diminuées, en évaluant la solution de dichromate employée par rapport au cuivre.

RÉSULTATS

Premièrement, nous opérons en pesant différentes quantités de cuivre électrolytique (produit pour analyses de la maison Merck) que nous diluons dans quelques gouttes de NO_3H d = 1.33; nous chauffons jusqu'à disparition de la plus grande partie de cet acide et nous éliminons le reste par addition de SO_4H_2 concentré, par ébullition, jusqu'à l'apparition de fumées blanches de SO_3. Nous diluons la solu-

Bibliographie p. 240.

tion, neutralisons avec CO_3Na_2 jusqu'à formation d'un petit précipité que nous dissolvons à nouveau dans de l'acide sulfurique dilué. La solution de SO_4Cu une fois obtenue, nous opérons en suivant la technique opératoire ci-dessus mentionnée. Nous obtenons les résultats suivants:

TABLE V

Cu pesé g	ml $Cr_2O_7K_2$ 0.1000 N utilisés	Cu trouvé g	Différence	Erreur %
0.0808	12.75	0.0810	+ 0.0002	+ 0.2 %
0.1526	24.10	0.1532	+ 0.0006	+ 0.39%
0.1946	30.70	0.1951	+ 0.0005	+ 0.25%
0.2396	37.80	0.2402	+ 0.0006	+ 0.25%

D'autre part, nous préparons une solution de $SO_4Cu.5\ H_2O$ très pur, contenant 26.6734 g de sel par litre de solution (0.6791 g de Cu pour 100 ml). Par analyse iodométrique classique et par électrolyse, nous avons comme valeur moyenne 0.6754 g % de Cu. De cette solution nous prenons différents volumes et évaluons le cuivre par le procédé que nous exposons, obtenant les résultats suivants:

TABLE VI

ml solution SO_4Cu pris	Cu mis g	ml $Cr_2O_7K_2$ 0.1000 N	Cu trouvé	Différence	Erreur %
10	0.0675	10.65	0.0677	+ 0.0002	+ 0.29%
20	0.1351	21.30	0.1354	+ 0.0003	+ 0.22%
30	0.2026	31.95	0.2034	+ 0.0008	+ 0.38%
40	0.2701	42.50	0.2701	0.0000	0.00%
45	0.3039	47.65	0.3029	— 0.0010	— 0.32%

On peut observer que les erreurs sont minimes, n'atteignant en aucun cas 0.4 %. Les pourcentages sont généralement élevés dans le cas où l'on travaille avec des quantités plus grandes de Cu. Dans notre cas, les pourcentages sont plus faibles en raison d'une inévitable oxydation du $Fe^{\cdot\cdot}$ par l'air en présence de grandes quantités de cuivre.

CONCLUSION

Dans cette note, nous étudions un procédé nouveau de dosage des sels de cuivre, par l'intermédiaire du sel ferreux, produit en traitant le SCNCu avec du sulfate ferrique. Nous faisons une étude de l'évaluation des ions ferreux avec le dichromate en présence d'ions thiocyaniques. Les résultats obtenus avec le procédé que nous exposons sont très satisfaisants, avec des erreurs toujours inférieures à 0.4 %. La complication apparente du procédé que nous présentons, est compensée par le fait de ne pas exiger l'emploi de réactifs chers comme l'iodure de

Bibliographie p. 240.

potassium; d'autre part, le fait de ne pas exiger de filtration, permet d'effectuer toutes les opérations dans le même récipient. La durée relativement courte du procédé est également à prendre en considération (15/20 minutes au maximum).

RÉSUMÉ

Dans la présente note, nous étudions un procédé pour doser le cuivre sous forme du thiocyanate de cuivre (I). Pour atteindre ce but, nous effectuons la réaction avec la sulfate de fer (III):

$$3\,SCNCu + 2(SO_4)_3Fe_2 \longrightarrow (SCN)_3Fe + 3\,SO_4Fe + 3\,SO_4Cu$$

Nous faisons une étude du dosage de $Fe^{\cdot\cdot}$ par le dichromate, en présence de thiocyanate, ce qui est rendu possible avec un excès de nitrate ou sulfate de mercure. Ceci résolu, nous dosons le $Fe^{\cdot\cdot}$ produit, selon la réaction antérieure, dont la quantité correspond stoechiométriquement à celle du cuivre existant. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

SUMMARY

A method for the determination of copper by cuprous thiocyanate is described. This is effected by reacting with ferric sulphate:

$$3CuCNS + 2\,Fe(SO_4)_3 \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3\,FeSO_4 + 3\,CuSO_4$$

The determination of $Fe^{\cdot\cdot}$ with dichromate in presence of thiocyanate by means of mercuric sulphate or nitrate was first investigated, and when this had been established, the $Fe^{\cdot\cdot}$ produced according to the above reaction (and which is stoichiometrically equivalent to the amount of copper present), was determined. Very satisfactory results were obtained.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Mitteilung untersuchen wir ein Verfahren, um Kupfer mit Hilfe von Kupfer (I)rhodanid zu bestimmen. Um diese Ziel zu erreichen, lassen wir die Reaktion mit Eisen (III) sulfat verlaufen:

$$3CuCNS + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3\,FeSO_4 + 3\,CuSO_4$$

Wir führen erst eine Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit Bichromat bei Anwesenheit von Rhodanid aus, was durch Überschuss von Nitrat oder Quecksilbersulfat möglich wird. Danach bestimmen wir das nach der erwähnten Reaktion produzierte $Fe^{\cdot\cdot}$, dessen Menge stöchiometrisch mit der vorhandenen Kupfermenge zusammenhängt. Die erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. E. Rivot, *Compt. Rend.*, 38 (1854) 868.
[2] M. Boll et L. Leroide, *Précis d'analyse chimique*, Paris, Dunod, 1915.
[3] L. Campredon, *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, Paris et Lieja, 1923.
[4] G. Jander et K. C. Jahr, *Analisis volumétrico*, pag. 202, Labor, Barcelona 1944.
[5] M. L. Cuny, *J. pharm. Chim.*, 30 (1924) 240.
[6] E. Fleischer, *Z. anal. Chem.*, 9 (1870) 255.
[7] F. Clowes et J. B. Coleman, *Analisis Quimico Cuantitativo*, pag. 22, Madrid 1946.
[8] I. M. Kolthoff, *Potentiometric titrations*, pag. 361, Londres 1931.
[9] M. P. L. Jumeau, *J. pharm. Chim.*, 27 (1893) 193.
[10] M. P. L. Jumeau, *Bull. soc. chim.*, 9 (1893) 346.
[11] G. C. MacMurtry, *J. Chem. Soc.*, 55 (1889) 50.
[12] C. H. Herty et J. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1896) 906.
[13] J. Knop, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 263.
[14] L. A. Sarver et I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2906.

Reçu le 24 novembre 1947

COLORIMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM

by

H. A. J. PIETERS, W. J. HANSSEN, AND J. J. GEURTS
Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

When magnesium hydroxide is precipitated in a solution containing titan yellow, the precipitate is coloured by adsorption of the dye. When the solution contains a protecting colloid the magnesium hydroxide remains in the colloidal state, retaining the ability of adsorption of the dye.

Under the proper conditions the intensity of the orange colour of the solution is a measure of the magnesium content.

GINSBERG[1] uses a 1 %'s starch solution in diluted glycerol as the protecting colloid, an excess of titan yellow and light of 546 mμ from a mercury lamp. SINIGAGLIA[2] does not use an excess of titan yellow. LUDWIG AND JOHNSON[3] use starch and light of 525 mμ.

The procedures described in the literature 1–9 differ only in the composition and the quantity of the reagents. As they are developed for the determination of Mg in water, they practically do not contain data on interfering substances.

In an attempt to develop a satisfactory procedure to determine Mg^{+2} in water and in silicates we studied the influence of the following factors using a Leifo photometer.

1. Wave-length of the light
2. Stability of the solutions
3. Quantities of the reagents
4. Extinction as a function of the concentrations of magnesium and of titan yellow
5. Influence of Ca, Fe, Al, NH_4Cl and other electrolytes.

The results are presented in graphs and tables. We devised a procedure which enables us to determine quantities up to 2 mg of Mg with an accuracy of 0.02 mg. The procedure is relatively simple and saves us a lot of time. The accuracy is greater than that of the gravimetric method.

Iron and aluminium interfere, Ca and alkali-chlorides don't. The method was adapted to the analyses of water and of silicates.

References p. 253.

RESULTS

1. The wave-length which gives optimal results proved to be 534 mμ (Fig. 1). We used this light in our determinations.

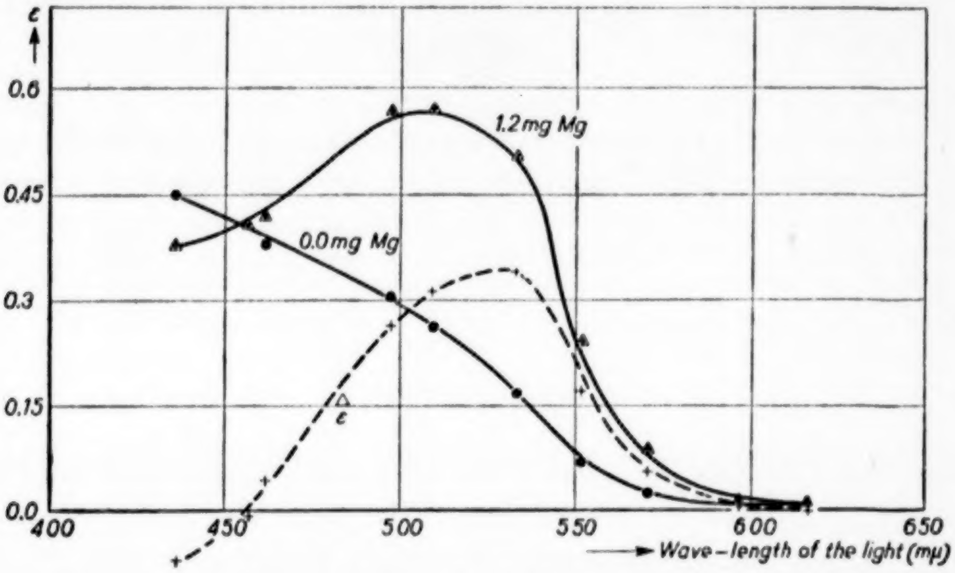


Fig. 1. Absorption spectrum of solutions with and without Mg

2. A solution of starch in water does not give satisfactory stability (Fig. 2). Better results are obtained with a starch solution containing glycerol[10].

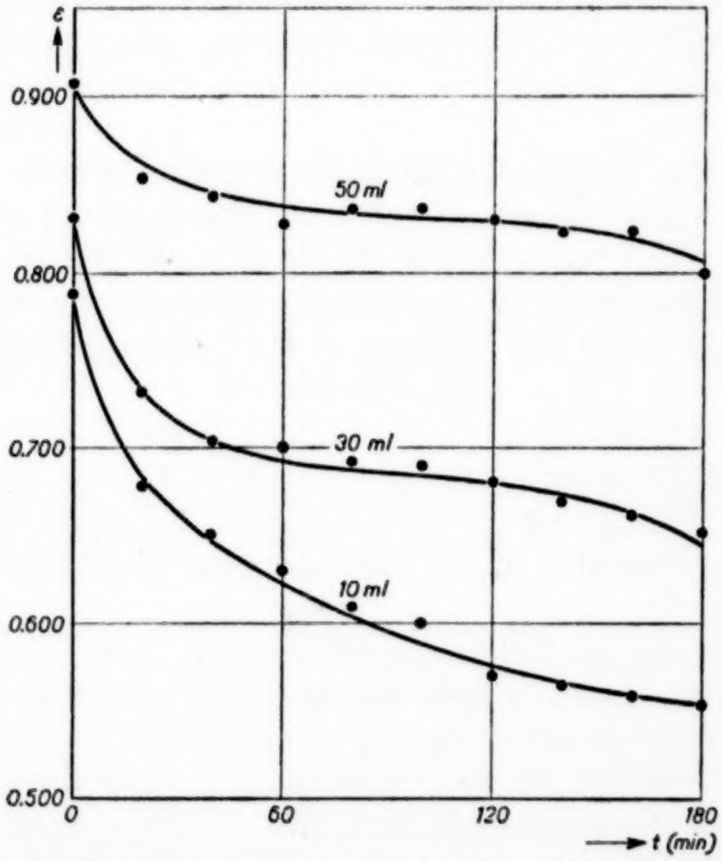


Fig. 2. The extinction coefficient as a function of the time, after adding different quantities of 1 % starch solution, while the Mg-content is kept constant.

References p. 253.

Fig. 3 summarizes the results obtained with solutions containing starch and glycerol in varying proportions.

Gelatine and gummi arabicum are unsuitable as protecting colloids (Fig. 4). We recommend a mixture of 10 ml 2 %'s starch solution and 10 ml glycerol which gives reproducible results after 40 minutes. The colour does not fade during 3 hours (Fig. 3). Small variations of the quantities of starch and glycerol are of no importance.

3. The quantity of sodium hydroxide added to the solution influences the results and consequently has to be kept constant (Table I). We recommend 10.0 ml 2.0 N sodium hydroxide.

TABLE I

INFLUENCE OF SMALL VARIATIONS IN THE QUANTITIES OF THE SOLUTIONS

ml glycerol	ml 2% starch	ml 2.0 n NaOH	Extinction coefficient		$\Delta \varepsilon$
			0.0 mg Mg	1.2 mg Mg	
8	10	10	0.287	0.632	0.345
9			0.292	0.636	0.344
10			0.287	0.632	0.345
11			0.294	0.636	0.342
12			0.303	0.650	0.347
10	8	10	0.283	0.632	0.349
	9		0.287	0.641	0.354
	10		0.287	0.641	0.354
	11		0.292	0.641	0.349
	12		0.292	0.641	0.349
10	10	8	0.282	0.607	0.325
		9	0.290	0.628	0.338
		10	0.301	0.655	0.354
		11	0.308	0.673	0.365
		12	0.308	0.698	0.390

Optimal absorption at wave-length 534 mμ when $Ca^{+2} \geqslant 10$ mg

TABLE II

REQUIRED QUANTITIES OF TITAN YELLOW

x mg Mg	a mg titan yellow
0.0	2.4
0.6	3.6
1.2	4.8
1.8	6.0

4. Fig. 5 gives the extinction as a function of the concentration of titan yellow (Mg being kept constant).

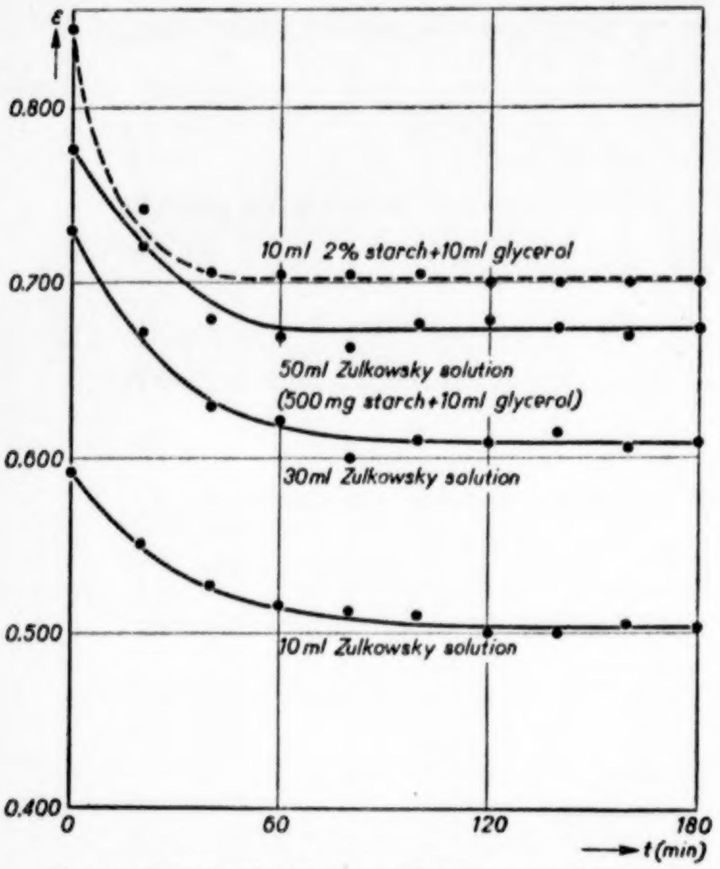


Fig. 3. The extinction coefficient as a function of the time, after adding different quantities of a mixture of starch and glycerol when the Mg-content is kept constant

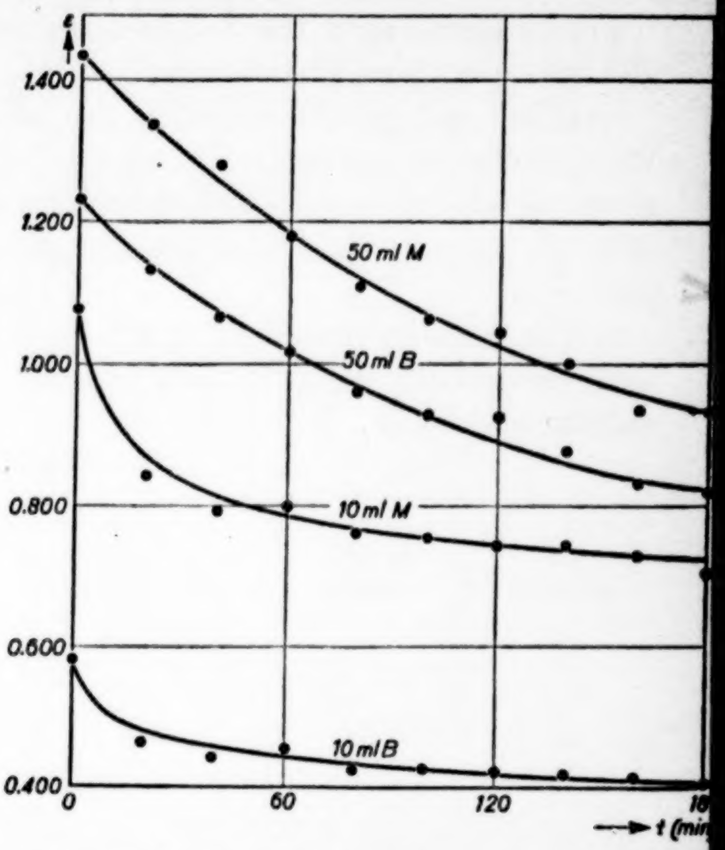


Fig. 4. The extinction coefficient as a function of the time when different quantities of gum arabic are added

M = solutions containing the same quantity of Mg

B = blank

Gum arabic solution: 10 g/l

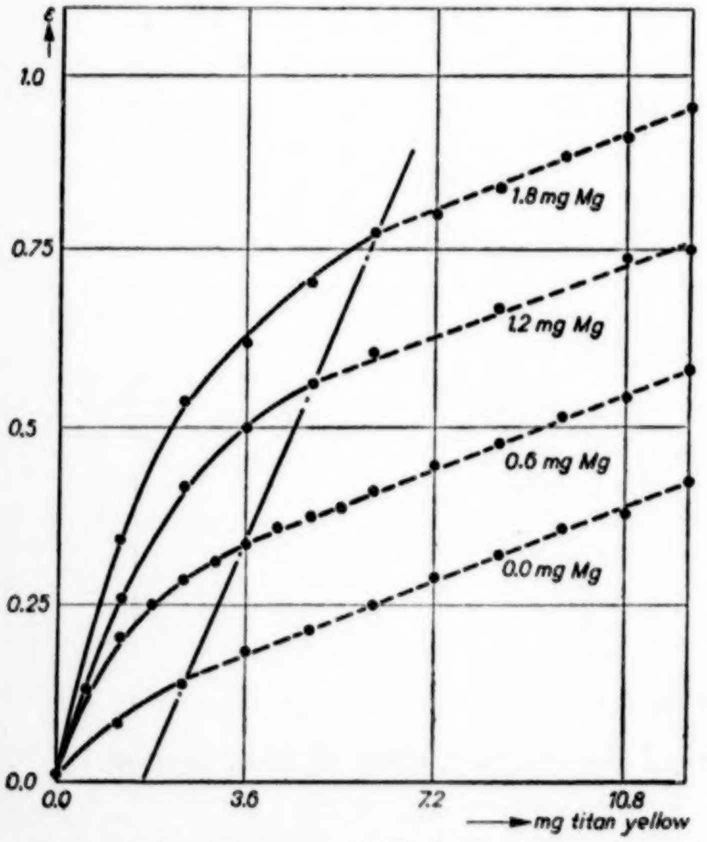


Fig. 5. The extinction coefficient as a function of the titan yellow concentration when the quantity of Mg is kept constant

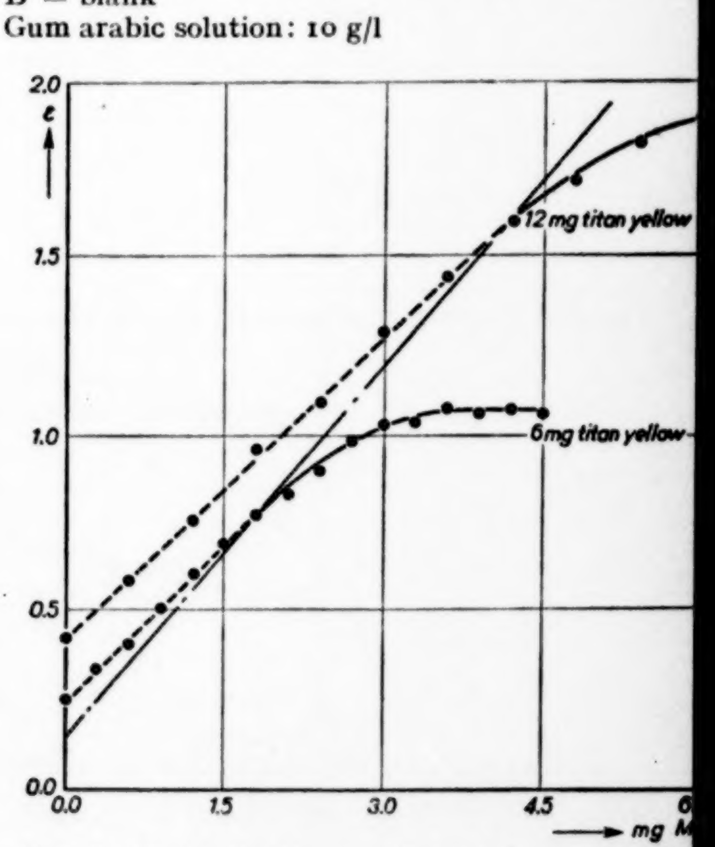


Fig. 6. The extinction coefficient as a function of the Mg-concentration when the quantity of titan yellow is kept constant

Fig. 6 gives the extinction as a function of the Mg content (titan yellow constant).

As long as the titan yellow is in excess, the extinction is a linear function of the Mg content.

The required quantities of titan yellow are expressed by the equation $a \geqslant 2x + 2.4$ (Table II).

Calcium deepens the colour of the solution. We found that with 10 mg Ca^{+2} this influence reaches a maximum value (Table III). In solutions containing 10 mg Ca^{+2} the required quantity of titan yellow is:

TABLE III

INFLUENCE OF CALCIUM

mg Ca^{+2} \ mg Mg^{+2}	0	1
0	0.326	0.645
5	0.336	0.780
10	0.348	0.828
15	0.351	0.832
20	0.350	0.830

The influence of Ca^{+2} reaches a maximum

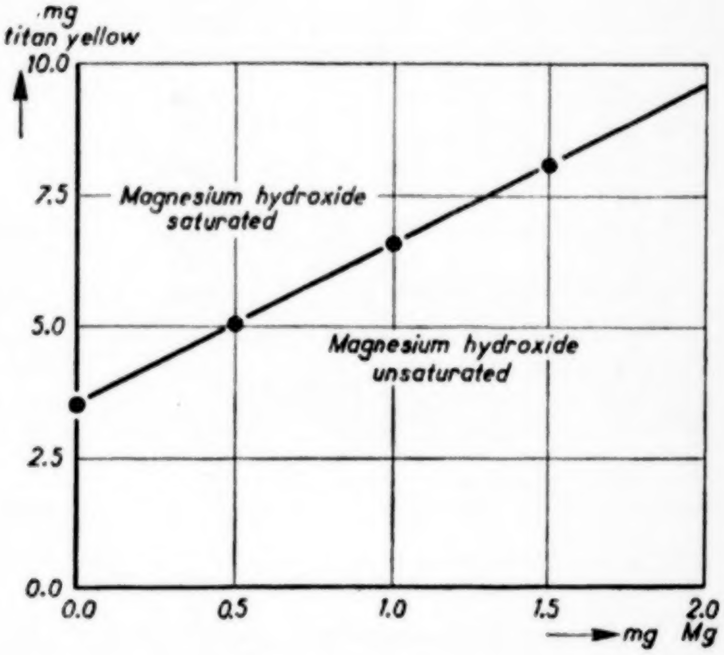


Fig. 7.
Saturation values in the presence of Ca

$$a \geqslant 3x + 3.5 \text{ (Fig. 7)}$$

10 mg titan yellow is sufficient for quantities up to 2 mg Mg.

APPLICATIONS

1. *Determinations of Mg^{+2} in water*

Different quantities of a dilute solution containing $x = 0 - 2$ mg Mg^{+2}, pipetted into 100 ml flasks, were mixed with

5 ml calcium chloride (2 mg Ca^{+2} per ml)
10 ml glycerol
10 ml starch solution (20 g/l)
10.0 ml titan yellow (1 g/l)
10.0 ml sodium hydroxide (2.0 n)

and filled to the mark with distilled water. After 1 hour the extinction was determined.

References p. 253.

Table IV and Fig. 8 show us that the extinction coefficient (ε) is a linear function of the Mg^{+2} content (x):

$$\varepsilon = 0.500 \cdot x + 0.347$$

$$x = \frac{\varepsilon - 0.347}{0.500}$$

TABLE IV

EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF MAGNESIUM

mg Mg^{+2} present	ε	mg Mg^{+2} found
0.000	0.352	0.010
0.306	0.501	0.308
0.612	0.645	0.596
0.918	0.814	0.934
1.224	0.950	1.206
1.530	1.115	1.536
1.836	1.268	1.842

When x = mg of Mg^{+2}

$$x = \frac{\varepsilon - 0.347}{0.500}$$

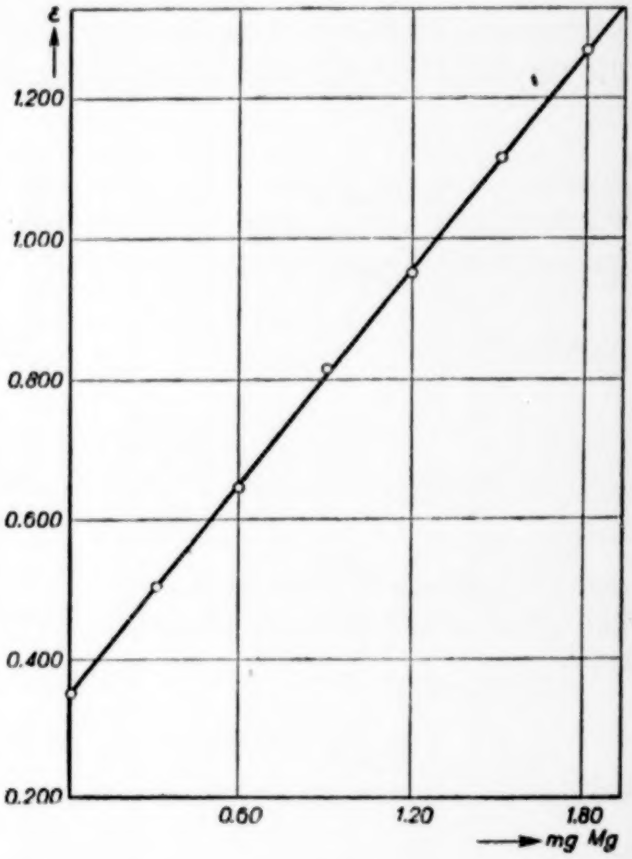


Fig. 8. The extinction coefficient as a function of the quantity of Mg^{+2} in pure solutions

We then determined the influence of Al, Fe (II), Fe (III), PO_4^{-3} and SiO_2. From Tables V, VI, VII and VIII, we see that the maximum quantities which do not interfere are:

0.05 mg Al
0.05 mg Fe
5 mg PO_4
0.5 mg SiO_2

per 100 ml of the dilute solution, containing x = 0 — 2 mg Mg.

2. *Determination of Mg^{+2} in silicates*

SiO_2 and sesquioxides are eliminated in the well-known way. In the filtrate from the iron- and aluminium hydroxides the Mg^{+2} is determined colorimetrically. This filtrate contains relatively large amounts of alkali- and ammonium chlorides. From Table IX and X we conclude, that sodium chloride diminishes the extinction and increases the time of development of the colour to 2 hours. The NaCl also

References p. 253.

TABLE V

INFLUENCE OF ALUMINIUM

Present mg		ε	mg Mg^{+2} found
Mg^{+2}	Al^{+3}		
0.00	0.00	0.352	0.000
0.300	0.05	0.500	0.296
	0.1	0.473	0.242
	0.6	0.297	< 0

$>$ 0.05 mg Al^{+3} per 100 ml interfere

TABLE VII

INFLUENCE OF PHOSPHATES

Present mg		ε	mg Mg^{+2} found
Mg^{+2}	PO_4^{-3}		
0	0	0.337	0.00
1.09	0	0.880	1.09
	1	0.873	1.07
	2	0.886	1.10
	3	0.894	1.11
	4	0.894	1.11
	5	0.891	1.11

$\leqslant$ 5 mg PO_4^{-3} per 100 ml has no influence

TABLE IX

INFLUENCE OF SODIUM CHLORIDE

Present mg		ε	mg Mg^{+2} found
Mg^{+2}	NaCl		
0	0	0.357	0.00
1.03	0	0.877	1.04
	300	0.873	1.03
	400	0.857	1.00
	600	0.832	0.95
	800	0.827	0.94
	1000	0.822	0.93
	1200	0.812	0.91
	1400	0.802	0.89
	1600	0.787	0.86

$\geqslant$ 400 mg NaCl per 100 ml interfere

References p. 253.

TABLE VI

INFLUENCE OF Fe (II) AND Fe (III)

Present mg			ε	mg Mg^{+2} found
Mg^{+2}	Fe^{+2}	Fe^{+3}		
0.0	0.0		0.355	0.000
0.300	0.05		0.504	0.298
	0.1		0.499	0.288
	0.2		0.475	0.240
	0.5		0.440	0.170
0.600		0.05	0.653	0.596
		0.1	0.640	0.570
		0.2	0.632	0.554
		0.5	0.615	0.520

$>$ 0.05 mg Fe per 100 ml interfere

TABLE VIII

INFLUENCE OF DISSOLVED SiO_2

Present mg		ε	mg Mg^{+2} found
Mg^{+2}	SiO_2		
0	0	0.374	0.000
0.608	0	0.678	0.608
	0.5	0.665	0.582
	0.0	0.651	0.554
	1.5	0.628	0.508
	2.0	0.617	0.486

$>$ 0.5 mg SiO_2 per 100 ml interfere

TABLE X

INFLUENCE OF SODIUM CHLORIDE. THE TIME OF REACTION IS VARIED FROM 1 TO 3 HOURS

Present mg		Time of reaction	ε
Mg^{+2}	NaCl		
1.03	1000	60	0.790
		80	0.790
		100	0.776
		120	0.782
		140	0.779
		160	0.776
		180	0.776

NaCl gives a constant value from 2 to 3 hours after the addition of titan yellow and sodiumhydroxide influences the proportion x (Mg^{+2}): a (titan yellow). With $x \leqslant 1.8$ mg of Mg^{+2} in the presence of 1 g NaCl we have to add 15 mg titan yellow. For this reason the maximum quantity of Mg^{+2} which can be determined is 1.8 mg. Fortunately the quantity of NaCl in the filtrate is always the same, as the quantity of sodium hydroxide which is used to fuse the silicates is practically constant (We always use 8 grams of NaOH per gram of the sample). Ammonium chloride interferes when more than 2 mg is present. Therefore we have to eliminate it by evaporating the filtrate and driving off the ammonium chloride by heating the residue.

TABLE XI

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF MAGNESIUM IN THE PRESENCE OF SODIUM CHLORIDE AND 15 mg INSTEAD OF 10 mg TITAN YELLOW

Present mg		ε	mg Mg^{+2} found
NaCl	Mg^{+2}		
1000	0	0.325	
	0.300	0.510	0.310
	0.600	0.680	0.599
	0.900	0.850	0.886
	1.200	1.032	1.192
	1.500	1.212	1.496
	1.800	1.402	1.811

When x = mg of Mg^{+2}

$$x = \frac{\varepsilon - 0.325}{0.600}$$

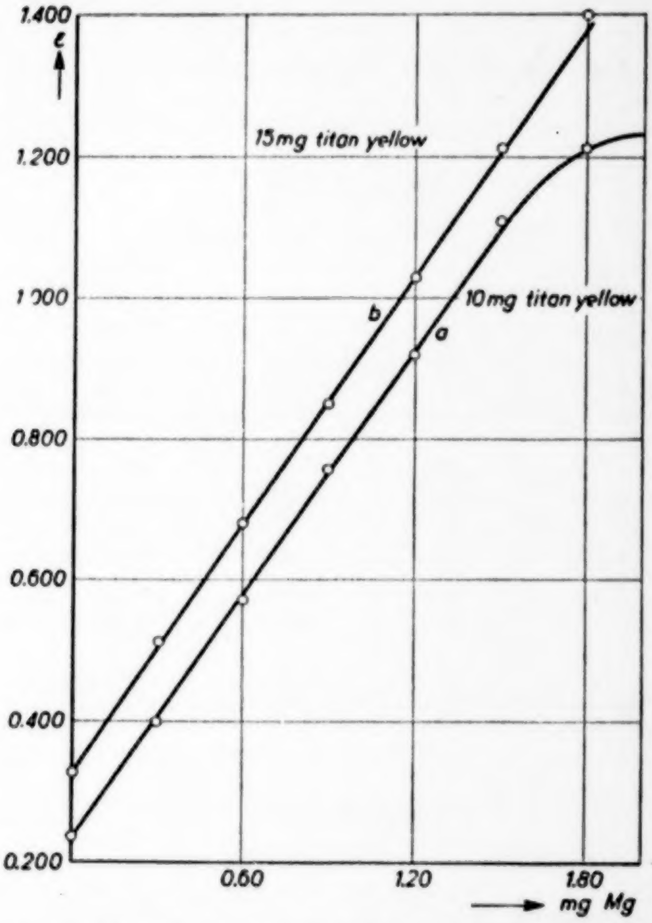


Fig. 9. The extinction coefficient as a function of the quantity of Mg^{+2} in the presence of 1 gram of sodium chloride

We determined the extinction coefficient of solutions containing 0–1.8 mg of Mg^{+2} and 1 g of NaCl (Table XI, Fig. 9) and found that:

$$\varepsilon = 0.600 \cdot x + 0.325$$

$$x = \frac{\varepsilon - 0.325}{0.600}$$

We checked the method with synthetic silicates (Table XII). The method saves much time (Table XIII) and is more accurate than the gravimetric method (Table XIV).

References p. 253.

TABLE XII

DETERMINATION OF MAGNESIUM IN SYNTHETIC SILICATES

Composition of the silicates in % by weight

SiO_2	50.0	Fe_2O_3	8	MgO	0.0–3.0
Al_2O_3	31.0	CaO	4	SO_4	rest

% MgO

present	ε	found
0.00	0.378	0.0
0.50	0.544	0.6
1.00	0.700	1.1
1.50	0.811	1.5
2.00	0.954	2.0
2.50	1.123	2.6
3.00	1.207	2.9
blank (including 1 g NaCl)	0.333	—

The error is about ±5%

TABLE XIII

TIME REQUIRED FOR THE DETERMINATION

A. in water

TIME IN HOURS

Method		Gravimetric		Photometric	
Preparation: Elimination of SiO_2, Al, Fe and Ca		Determination		Determination	
Total duration	Working hours	Total duration	Working hours	Total duration	Working hours
15	3	24	2	2	1/4

B. in silicates (starting with the filtrate of the sesquioxides) including the time required to drive off the NH_4-salts.

TIME IN HOURS

Gravimetric		Photometric	
Total duration	Working hours	Total duration	Working hours
32	3	4	3/4

References p. 253.

TABLE XIV

COMPARISON OF THE RESULTS OF THE DETERMINATION OF Mg IN SILICATES BY THE GRAVIMETRIC SIMPLE PRECIPITATION AND THE PHOTOMETRIC METHOD

% MgO				
Present	Found			
	gravimetrically	error*	fotometrically	error
0.00	0.15–0.15 (blank)	+ 0.15	0.0	0.0
0.50	0.85–0.9	+ 0.4	0.6	+ 0.1
1.00	1.4–1.5	+ 0.45	1.1	+ 0.1
1.50	1.85–1.9	+ 0.4	1.5	0.0
2.00	2.3 –2.3	+ 0.3	2.0	0.0
2.50	2.7 –2.8	+ 0.25	2.6	+ 0.1
3.00	3.2 –3.2	+ 0.2	2.9	— 0.1

* Not corrected for the blank.

RECOMMENDED PROCEDURE

a. *Determination of Mg^{+2} in water*

1. *Principle*

When sodium hydroxide is added to a solution of Mg^{+2} which contains a suitable protecting colloid and titan yellow in excess the magnesium hydroxide combined with the dye gives a relatively rather deep coloured colloidal solution, the extinction coefficient of which is a linear function of the Mg content. The influence of Ca^{+2} is eliminated by adding Ca^{+2} in excess.

2. *Reagents*

a. Calcium chloride, 2 mg Ca^{+2} per ml
b. Glycerol (C. P.)
c. Starch, 20 g/l
d. Titan yellow, 1 g/l
e. Sodium hydroxide, 2 N

3. *Sample*

Start with V = maximal 50 ml of the sample, containing not more than 2 mg of Mg^{+2}.

4. *Procedure*

Transfer V ml of the sample to a 100 ml measuring flask and dilute to 50 ml. Add successively

5 ml calcium chloride
10 ml glycerol
10 ml starch solution
10.0 ml titan yellow solution and
10.0 ml sodium hydroxide.

Mix after each addition.

Fill to the mark with distilled water and mix. Determine the extinction coefficient after 1 hour at different depths of layer.

5. *Result*

Calculate the quantity of Mg^{+2} (x mg) present in V ml of the sample:

$$x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{0.5}$$

when ε = the extinction coefficient of the solution
ε_0 = the extinction coefficient of a blank

6. *Remark*

a) The solutions of starch and titan yellow must be prepared daily

b) 50 ml of the sample must not contain more than

0.05	mg Fe
0.05	mg Al
5.0	mg PO_4
0.5	mg SiO_2
300	mg electrolytes

b. *Determination of Mg^{+2} in silicates*

1. *Principle*

An aliquot portion of the filtrate from the hydroxides of Fe and Al, from which the ammonium salts have been eliminated, is treated with titan yellow and sodium hydroxide, after the addition of a suitable protecting colloid. The extinction coefficient of the red solution is a linear function of the quantity of Mg. The influence of the reagents is determined by a blank.

2. *Sample*

a. Silicates which can be decomposed quantitatively by hydrochloric acid. Eliminate the SiO_2, dilute the filtrate in a measuring flask to 250 ml, and take 100 ml from which the iron and aluminium are eliminated as the hydroxides by double precipitation. Collect the filtrates and fill up to 250 ml. Take a portion of this filtrate, containing not more than 1.8 mg Mg, evaporate in a porcelain disk and eliminate the ammonium salts by heating. Prolong the heating for 1.5 hours at 550° C. Take up the residue in water and transfer to a 100 ml measuring flask. Proceed as described in the procedure for water.

b. Silicates which have to be fused with sodium hydroxide or alkalicarbonates.

1 g of the sample is fused in a nickel crucible with 8 g of NaOH or in a platinum crucible with 11 g of Na_2CO_3. The SiO_2 is eliminated in the well-known way. The filtrate from the SiO_2 is transferred to a measuring flask and diluted to 250 ml.

In 200 ml of this filtrate the iron and aluminium are eliminated by double precipitation. The filtrate from the hydroxides is made up to 250 ml. Proceed with V ml of this solution (see Table II).

% MgO expected	V ml	add mg NaCl
0–4	50	—
4–8	25	500
8–12	15	750

Evaporate the V ml of the solution in a porcelain disk, drive off the ammonium salts and heat 1.5 hours at 550 ° C. Dissolve the residue in water and transfer to a 100 ml measuring flask and dilute to 50 ml.

3. *Reagents*

a. Calcium chloride, 2 mg Ca^{+2} per ml
b. Glycerol (C.P.)
c. Starch solution, 20 g/l
d. Titan yellow solution, 1.5 g/l
e Sodium hydroxide, 2.00 n
f. Sodium chloride, 100 g/l

4. *Procedure*

Add to the solution in the measuring flask successively:

5 ml calcium chloride
10 ml glycerol
10 ml starch solution
10.0 ml titan yellow
10.0 ml sodium hydroxide

Mix after each addition. Fill up to the mark and mix. Determine the extinction coefficient at different depths of layer.

5. *Results*

Calculate the quantity of MgO (x mg) present in V ml of filtrate:

$$x = \frac{\varepsilon - (\varepsilon_0 + p) \cdot 1.658}{0.600}$$

ε = extinction coefficient of the solution
ε_0 = extinction coefficient of the blank containing 10 ml sodium chloride solution
p = difference between a blank, starting with the reagents used to eliminate the SiO_2 and the sesquioxides, and the ε_0

6. *Remarks*

The solutions of starch and of titan have to be prepared daily.

References p. 253.

SUMMARY

From a critical study of the colorimetric determination of magnesium with titan yellow we concluded that:

a. titan yellow must be present in excess;
b. a mixture of glycerol and starch solution is satisfactory as protecting colloid;
c. the influence of calcium becomes constant with concentrations 10 mg Ca^{+2} per 100 ml;
d. aluminium, iron, phosphate, ammonium and silica interfere;
e. alkali-ions interfere when present in large quantities.

The method is rapid and the accuracy is satisfactory and can be recommended for the determination of Mg^{+2} in water and in silicates.

RÉSUMÉ

On a étudié la détermination photométrique du magnésium et décrit les conditions qui donnent des résultats satisfaisants. Ce sont: jaune de titane en excès, mélange d'amidon et de glycérol pour stabiliser l'hydroxyde du magnésium, présence d'une quantité convenable de calcium (l'influence du Ca^{+2} atteint une valeur maximum et constante).

L'aluminium, le fer, le phosphate et l'ammonium ne peuvent être présents que dans de très faibles concentrations.

Les ions Na^{+1} et K^{+1} ne donnent des difficultés qu'à des concentrations élevées. La méthode a été appliquée à l'analyse des eaux et des silicates. Elle est rapide et plus exacte que la méthode gravimétrique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die photometrische Magnesiumbestimmung wurde studiert und die Bedingungen beschrieben, die befriedigende Resultate ergeben. Diese sind:

Überschuss Titangelb, Gemisch von Amidon und Glyzerol, um das Magnesiumhydroxyd zu stabilisieren, Anwesenheit einer passenden Menge Kalzium (der Einfluss von Ca^{+2} erreicht ein konstantes Maximum).

Aluminium, Eisen, Phosphat und Ammonia dürfen nur in sehr schwacher Konzentration vorhanden sein.

Na^+ und K^+ verursachen nur Schwierigkeiten bei stärkeren Konzentrationen. Die Methode wurde zur Wasser- und Silikatanalyse angewandt. Sie ist schnell und genauer als die gravimetrische Bestimmung.

REFERENCES

[1] H. GINSBERG, *Z. Elektroch.*, 45 (1939) 829.
[2] F. SINIGAGLIA, *Die Chemie*, 55 (1942) 364.
[3] E. C. LUDWIG, C. E. JOHNSON, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 14 (1942) 895.
[4] Lab. der Atlas Werke A.G., *Die Chemie*, 55 (1934) 218.
[5] C. URBAHC, R. BARIL, *Mikrochemie*, 14 (1934) 343.
[6] B. LANGE, *Kolorimetrische Analyse*, 96 (1941).
[7] F. D. SNELL, C. T. SNELL, *Colorimetric methods of analysis*, 476 (1945).
[8] E. B. SANDELL, *Colorimetric determinations of traces of metals*, 305 (1944).
[9] *Standard methods for the examination of water and sewage* (1946) p. 61.
[10] ZULKOWSKY, *Die Chemie*, 53 (1942) 218.

Received February 20th, 1948

THE PRECIPITATION OF GERMANIUM BY TANNIN

by

H. HOLNESS
S. W. Essex Technical College, Walthamstow, London (England)

INTRODUCTION

The precipitation of zirconium[1], titanium[2] and tin[3] by tannin from acid chloride solution and of tin from acid oxalate solution has been described in earlier papers. The precipitation of germanium has now been studied under similar conditions, with results recorded below.

The germanium-tannin complex was first described by DAVIES AND MORGAN[4] who precipitated it from acid sulphate solution, thereby effecting separation of germanium from a number of elements; they claim clean separations in one precipitation "when suitable amounts of ammonium salts are present", and find that the acid concentration may be allowed to reach N without impairing the germanium precipitation. They also tried precipitation in nitric acid solution, but the precipitate formed was found not to flocculate so well as that produced in sulphate solution.

The main object of the present investigation was to study the precipitation of germanium by tannin from oxalate solution, proved to be the best medium for the separation of tin from other elements[3]. Germanium also is precipitated from oxalate solution, and the precipitate is coarsely flocculent and easily filtered off. Clean separations of germanium from substantial amounts of iron, aluminium, and vanadium were achieved in one operation (Experiments 3–5), complete precipitation of the germanium taking place at 0.06 N acidity. The element thus takes its place in Tannin Group A, between tin (precipitated at 0.09 N acidity) and titanium (0.05 N):

$$\overbrace{\text{Sn} - \text{Ta} - \text{Ge} - \text{Ti} - \text{Nb}}^{\text{Group A}} - \text{V} - \overbrace{\text{Fe}^{\cdots} - \text{Zr} - \text{Th} - \text{Al}}^{\text{Group B}}$$

The test separations given below confirm that, in accordance with its position in Group A of the above tannin precipitation series[3], germanium can be quantitatively separated from vanadium and the elements of Group B.

Comparative tests conducted with DAVIES AND MORGAN's method proved the germanium complex produced in oxalate solution to be more coarsely flocculent, and thus susceptible of more rapid filtration and washing. In sulphate solutions

References p. 260.

containing free sulphuric acid, germanium is quantitatively precipitated by tannin at and below *N* acidity only if suitable amounts of ammonium sulphate are present (Experiments 6 and 7). As the acid concentration rises the character of the germanium complex changes from a typical tannin precipitate (in 0.25 *N* acid) to a small powdery deposit which forms only on cooling (in *N* acid). Tin and titanium also are precipitated by tannin from acid sulphate solution, the former at a higher and the latter at a lower acidity than germanium, the serial order of precipitability being Sn – Ge – Ti – $Fe^{\cdots}$. This means that germanium is probably not separable from either of its neighbours, tin or titanium, at least not without elaborate fractionation, in accordance with the general experience of SCHOELLER and his co-workers[2, 5]. DAVIES AND MORGAN, however, claim a separation of germanium from titanium at what appears to be 0.6 *N* sulphuric acid concentration. These conflicting observations induced me to repeat DAVIES AND MORGAN's work, with the result that a quantitative separation of germanium from titanium could not be achieved (Experiment 8). Even ferric iron was not quite quantitatively separated from germanium in 0.5 *N* sulphuric acid in one operation (Experiment 9), and it is to be noted that DAVIES AND MORGAN record only a test separation from ferrous, but not from ferric, iron; perhaps they erroneously ascribed the dark brown colour of the germanium complex precipitated in presence of ferric salt to extensive co-precipitation of iron (see *C*, Separation from ferric iron).

Tannin precipitation of germanium from acid chloride solutions is stated by WEISSLER[6] to be quite satisfactory, but he gives no details of procedure. I find that the element should be placed at the head of the precipitation series from hydrochloric acid solution[1, 3], 90% being precipitated at 0.05 *N* acidity (Experiment 10);

$$\mathrm{Ge} - \mathrm{Sn} - \mathrm{Zr} - \mathrm{Ti} - \mathrm{Th} - \mathrm{V} - \mathrm{Fe}^{\cdots}$$

EXPERIMENTAL

A. GRAVIMETRIC DETERMINATION OF GERMANIUM

Two solutions of sodium germanate were prepared by fusing spectroscopically pure germanic oxide (obtained from Messrs Johnson Matthey & Co., Ltd.) with caustic soda and dissolving the melt in water. These solutions were standardised by precipitation with tannin in sulphate and in oxalate solution. The procedure in sulphate solution after DAVIES AND MORGAN[4] was followed, after just acidifying the germanate solutions with sulphuric acid; 25 ml portions gave 0.0430 and 0.0335 g of GeO_2 respectively. In the precipitation in oxalate solution 25 ml portions of the germanate solutions were just acidified with sulphuric acid and 3 g of ammonium oxalate added, the whole was diluted to 200 ml, boiled, and a freshly made solution of 1 g of tannin added with stirring; the coarsely flocculent precipitate was mixed with paper pulp, filtered on an 11 cm No. 41 Whatman filter, washed with a 2% solution of ammonium nitrate, carefully ignited in a tared silica crucible, and weighed as GeO_2; the results obtained are in excellent agreement with those obtained in sulphate solution – 0.0430 and 0.0334 g respectively.

Note: Ignition of the precipitate requires care since reduction to volatile germanous oxide results from heating with carbonaceous matter above 700° C[4]. It is recommended to char the paper and precipitate over a small flame, moistening it from time to time with strong nitric acid, until all the carbon has been oxidised; the ignition can then be completed at 1000° C. GeO_2 melts to a non-volatile liquid at 1025° C[7], and as a consequence the ignited oxide often adheres to the crucible. When this occurs the crucible may be cleaned by boiling with a solution of acid ammonium oxalate in which the GeO_2 is readily soluble[8].

B. PRECIPITATION FROM OXALATE SOLUTION

A series of experiments was carried out in acid oxalate solution in order to determine the range of acidity over which precipitation takes place in this medium and to compare this range with that previously determined for other elements, thereby establishing the position of germanium in the serial order of precipitability.

25 ml portions of stock solution were treated with varying amounts of 8.8 *N* sulphuric acid, 3 g of ammonium oxalate, sufficient water to give 185 ml of solution and boiled, when a solution of 1 g of tannin in 15 ml of water was added and the whole allowed to stand over-night. The precipitate was filtered, washed and ignited as previously described. The results showed germanium to be completely precipitated from oxalate solution at an acidity of 0.07 *N* – a lower figure than that obtained for tantalum (0.08 *N*) and tin (0.09 *N*), but somewhat higher than that required for titanium (0.05 *N*). This establishes the position of germanium in the precipitation series from oxalate solution, namely:

$$\mathrm{Sn - Ta - Ge - Ti - Nb - V - Fe^{\cdots} - Zr - Th - Al}$$

Separations. In Experiments 3 and 4 a solution of 25 ml of germanium stock solution, 1 ml 8.8 *N* sulphuric acid, 3 g ferric (aluminium) ammonium alum, 3 g ammonium oxalate and 160 ml of water was boiled and treated with 1 g of tannin dissolved in 15 ml of water, allowed to cool, filtered on an 11 cm No. 41 Whatman filter containing a little paper pulp, washed with 2% solution of ammonium nitrate, ignited wet and weighed. In Experiment 5, a solution of 0.25 g of ammonium metavanadate, previously reduced by boiling with ammonium binoxalate, was added to a solution of 1 g each of ferric and aluminium ammonium alum in 100 ml of saturated ammonium oxalate solution; to this solution was added 0.0518 g GeO_2 dissolved in a saturated solution of ammonium binoxalate, the whole was boiled, treated with 1 g of tannin dissolved in 15 ml of water and sufficient *N* ammonia to give a final acidity of ca 0.05 *N*. The recovered germanic oxide was pure white (*i.e.*, free from iron and vanadium in Experiments 3 and 5):

Exp.	GeO_2 taken g	Added g	GeO_2 found g	Error g
3	0.0430	0.498 Fe_2O_3	0.0429	— 0.0001
4	0.0430	0.506 Al_2O_3	0.0427	— 0.0003
5	0.0518	0.17 V_2O_4 0.17 Fe_2O_3 0.17 Al_2O_3	0.0515	— 0.0003

The tests prove that germanium, like tin[3], can be separated by tannin precipitation in oxalate solution from vanadium, ferric iron, and the elements of Group B, in one precipitation.

C. PRECIPITATION FROM SULPHATE SOLUTION

The effect of varying acidity on the precipitation of germanium from sulphate solution was first studied. 25 ml portions of the standardised solution were treated with 3 g of ammonium sulphate, variable amounts of 8.8 *N* sulphuric acid, and water to a total volume of 185 ml; the solutions were boiled, treated with 1 g of tannin in 15 ml of water and set aside overnight. The precipitates were filtered, washed with 2% ammonium nitrate solution, ignited, and weighed. The germanium recovered, expressed as a percentage of that taken, was plotted against the acidity; the result showed that precipitation was only complete at and below 0.5 *N* acidity.

As this figure is at variance with Davies and Morgan's value, *N* in presence of "suitable amounts of ammonium salts" (*supra*), two precipitations were carried out in which larger quantities of ammonium sulphate were added. Experiments 6 and 7 record the result:

Exp.	GeO_2 taken g	$(NH_4)_2SO_4$ added g	Acidity *N*	GeO_2 found g
6	0.0335	5	0.9	0.0320
7	0.0335	10	0.9	0.0333

At this acidity the precipitates were much less bulky than the normal tannin precipitate obtained at a lower acidity. In Experiment 6 the precipitate did not appear until the solution was cooled; in Experiment 7 a very small precipitate was formed in boiling solution and this increased on cooling. The rôle of the ammonium sulphate seems to be twofold — to decrease the acidity by the "common ion" effect, and to "salt out" the tannin precipitate.

Separation from Titanium. A solution of titanic sulphate was prepared by

References p. 260.

fusing titania (purified by fractional tannin precipitation from oxalate solution) with bisulphate, dissolving the melt in warm saturated ammonium oxalate solution, diluting and precipitating the "ortho" titanic acid in the cold with cold ammonia, filtering, washing with 2% ammonium sulphate solution and dissolving in sufficient hot 5 *N* sulphuric acid to produce approximately *N* acidity. This solution was standardised by tannin precipitation from oxalate solution — 25 ml contained 0.0535 g TiO_2; its acidity was 1.1 *N*. A curve showing percentage recovery plotted against acidity was constructed for this solution and when compared with that obtained for the germanium solution showed complete separation of the two elements in one precipitation to be unlikely, for at *N* acidity 15% of the titania was precipitated. Further to prove this point, a mixed solution containing 25 ml each of titanium and germanium solutions was treated with 10 g of ammonium sulphate and 150 ml *N* sulphuric acid, boiled and 1 g of tannin in 15 ml of water added (acidity, ca. 0.85 *N*) — a flocculent, *orange* precipitate was formed immediately. After allowing the solution to cool, the precipitate was filtered, washed with 2% ammonium nitrate solution, ignited and weighed. The ash was yellow while hot — indicative of titania (Experiment 8).

Separation from Ferric Iron. 25 ml of germanium stock solution, 3 g of ferric ammonium alum, 10 g ammonium sulphate, 100 ml *N* sulphuric acid and 60 ml of water were boiled and 1 g of tannin dissolved in 15 ml of water was added — this gave a final acidity of ca. 0.5 *N*. A *dark brown* precipitate (a general effect of ferric salts on white tannin complexes[1] formed immediately on adding the tannin; this was allowed to stand overnight, filtered, washed with slightly acid 2% ammonium nitrate solution, ignited and weighed. The ash was pale pink in colour, thus showing slight contamination (Experiment 9).

Exp.	GeO_2 taken g	Added g	GeO_2 found g	Error g
8	0.0335	0.0535 TiO_2	0.440	+ 0.0105
9	0.0335	0.498 Fe_2O_3	0.0342	+ 0.0007

D. PRECIPITATION FROM CHLORIDE SOLUTION

Owing to the low boiling point of germanic chloride (86° C), precipitation by tannin from chloride solution is not to be recommended. However, it was felt worth while to record the behaviour of the germanium towards tannin in this medium. 25 ml of germanium stock solution, 25 ml saturated ammonium chloride solution, 100 ml *N* hydrochloric acid and 35 ml of water were treated at room temperature with 1 g of tannin dissolved in 15 ml of water. A white precipitate formed instantly — the solution was warmed to flocculate the precipitate when some of the tannin complex dissolved, on cooling it reformed. Precipitate was filtered, washed free of chloride with 2% ammonium nitrate, ignited and weighed:

Exp.	GeO_2 taken g	Acidity N	GeO_2 found g	Recovery %
10	0.0430	0.5	0.0388	90.2

In a similar experiment conducted with a solution of stannic chloride only 87% of the tin was recovered at 0.5 N acidity, — this places germanium at the head of the precipitation series in acid chloride solution.

In conclusion I should like to thank the Governors, Principal and Head of the Science Department of the South-West Essex Technical College for permission to carry out this work.

SUMMARY

Germanium is quantitatively precipitated by tannin from oxalate solution at 0.07 N acidity; the white precipitate settles quickly, and is easily filtered and washed. Clean separations are effected in one precipitation from vanadium, ferric iron, and elements of Tannin Group B. Germanium is shown to be a member of Group A, being precipitated at an acidity below that required for tin and tantalum but above that required for titanium.

DAVIES AND MORGAN's precipitation procedure in acid sulphate solution was tested. The germanium precipitate thus obtained is not quite so tractable as that produced in oxalate solution, and a separation of titanium from germanium by their method could not be effected.

RÉSUMÉ

Le germanium en solution oxalique, (à une acidité 0.07 N) est précipité quantitativement par le tannin; le précipité blanc se dépose vite et se laisse facilement filtrer et laver. On peut obtenir des séparations quantitatives du vanadium, du fer (III) et des éléments du groupe B du tannin par une seule précipitation. On a démontré que le germanium appartient au groupe A, puisqu'il précipite à une acidité inférieure à celle qui est nécessaire pour l'étain et le tantale, mais supérieure à celle pour le titane.

Le procédé de précipitation de DAVIES ET MORGAN, en solution sulfurique froide, a également été examiné. Le précipité de germanium obtenu ainsi n'est pas aussi maniable que celui produit dans une solution oxalique; la séparation titane-germanium au moyen de ce procédé n'a pas été possible.

ZUSAMMENFASSUNG

Germanium wird durch Tannin aus Oxalatlösung bei einer Azidität von 0.07 n quantitativ niedergeschlagen; das weisse Präzipitat setzt sich schnell ab und ist leicht zu filtrieren und auszuwaschen. Eine reine Trennung von Vanadium, Ferri-Eisen und den Elementen der Tanningruppe B wird in *einer* Präzipitation erreicht. Germanium gehört, wie gezeigt wird, zu Gruppe A, da es bei einer Azidität, die unterhalb der für Zinn und Tantal erforderlichen, aber oberhalb der für Titan erforderlichen liegt, niedergeschlagen wird.

DAVIES UND MORGANS Niederschlagsverfahren aus saurer Sulfatlösung wurde untersucht. Der dabei erhaltene Germaniumniederschlag ist nicht so gut zu behandeln wie der in Oxalatlösung entstandene, und eine Trennung des Titans von Germanium konnte bei ihrer Methode nicht erreicht werden.

References p. 260.

REFERENCES

[1] W. R. Schoeller, *Analyst*, 69 (1944) 259.
[2] W. R. Schoeller and H. Holness, *id.*, 70 (1945) 319.
[3] H. Holness and W. R. Schoeller, *id.*, 71 (1946) 70.
[4] G. R. Davies and Sir Gilbert Morgan, *id.*, 63 (1938) 388.
[5] W. R. Schoeller, *The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium*, London 1937, p. 148.
[6] A. Weissler, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 311.
[7] B. S. Hopkins, *Chapters in the Chemistry of the less Familiar Elements*, New York 1939. Vol. I, Germanium Chapter, p. 10.
[8] A. Tchakirian, *Ann. Chim.*, 12 (1939) 415.

Received March 10th, 1948

THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF ANTIMONY

by

MICHAEL LEDERER

Sydney Technical College, Sydney, N.S.W. (Australia)

The chromatographic separation of organic substances on filter paper using a partition method has been described by CONSDEN, GORDON, AND MARTIN[1].

The inorganic chromatography on filter paper, however, has not received much attention so far.

A method for the detection of $[(Cd(NH_3)_4]^{+2}$ in presence of $[(Cu(NH_3)_4]^{+2}$ was described by FREY[2], but this method does not separate the two cations and can therefore not be considered to be a chromatographic separation.

In this paper a new chromatographic separation of antimony is described, by which Sb^{+3} can be separated from all common metallic ions. The method consists of absorbing one drop of a solution containing the Sb^{+3} ions slightly acidified with HCl on one end of a strip of filter paper, 2 cm wide and 15 cm long. The strip is developed as in CONSDEN's method using only water as developer instead of the two liquids used by CONSDEN.

When the liquid front has travelled about 10 cm the separation is complete and the strip of paper is held over H_2S vapours.

Sb^{+3} will then be seen to be strongly absorbed on the paper and thus will show up as an orange patch very close to the spot, where the original drop was applied.

All the ions which were tried out (Hg^{+2}, Pb^{+2}, Bi^{+3}, Cu^{+2}, Cd^{+2}, As^{+3}, Sn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Cr^{+3}) travel with the liquid front and produce a patch of the sulphide there. The concentration of Sb^{+3} for the separation should be between 0.1 mg and 0.3 mg per drop. If the upper limit is exceeded the separation requires a longer strip of filter paper and if the lower limit is exceeded the colour of the sulphide is very pale and indistinct. The concentration of the other ions is not critical.

SUMMARY

Description of a new chromatographic separation of antimony. Sb^{+3} can be separated from all common metallic ions by absorbing one drop of the solution to be tested on a strip of filter paper on which Sb^{+3} is strongly absorbed and after development with H_2O shows up very close to the spot when the strip is held over H_2S vapours.

References p. 262.

RÉSUMÉ

Description d'une nouvelle séparation chromatographique de l'antimoine. Sb^{+3} peut être séparé de tous les ions métalliques ordinaires par l'absorption d'une goutte de la solution d'épreuve sur une bande de papier-filtre. Le papier absorbe fortement le Sb^{+3}, lequel apparaît, après développement à l'eau, très près du point de contact quand on expose le papier à l'acide sulfhydrique gazeux.

ZUSAMMENFASSUNG

Beschreibung einer neuen chromatographischen Antimonabscheidung. Sb^{+3} kann von allen gewöhnlichen metallischen Ionen getrennt werden, indem man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung durch einen Filterpapierstreifen absorbieren lässt. Das Papier absorbiert Sb^{+3} stark und dieses erscheint nach Entwicklung mit Wasser dicht neben dem Fleck, wenn man das Papier der Wirkung von Schwefelwasserstoffdämpfen aussetzt.

REFERENCES

[1] R. Consden, A. H. Gordon, and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 38 (1944) 224.
[2] Frey, *Z. anal. Chem.*, 37 (1898) 743.

Received March 20th, 1948

NOTES ON ANALYTICAL PROCEDURES*

I. DETERMINATION OF CARBON DIOXIDE

by

H. A. J. PIETERS
Central Laboratory of the Netherlands State Coal, Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

The carbonate is decomposed by excess of acid (sulphuric acid, hydrochloric acid, hydrochloric acid and ferrous sulphate, phosphoric acid, ammonium bifluoride). H_2S is eliminated by lead acetate, copper solutions or silver sulphate. The CO_2 is carried by a stream or air or nitrogen (either by suction or by recirculation) by steam or nascent hydrogen and absorbed in soda-lime, soda-asbestos, a solution of alkali hydroxide or barium hydroxide, in a special absorption apparatus or in an evacuated flask. The amount of CO_2 is determined:

a. volumetrically (reading volume or pressure);

b. gravimetrically;

c. titrimetrically, by determining the excess of the alkali hydroxide after addition of barium chloride or by titrating the barium carbonate after neutralisation of the excess of alkali hydroxide. When the CO_2 is absorbed in a barium hydroxide solution, the excess is titrated, or determined conductometrically[4].

In some methods the loss in weight caused by the elimination of the CO_2 is determined.

A comprehensive survey of the literature was published by E. P. PARTRIDGE AND W. C. SCHROEDER[1].

EXPERIMENTAL PART

We adapted the principles of methods and apparatus described in the literature to our purpose of developing a method and apparatus suited for general application and made some control determinations. The recommended procedures and apparatus are given in detail.

---

* In this series of communications (which will be continued from time to time), the author intends to summarize the results obtained with known methods, modified and adapted, where necessary, in the hope that these results will be of general interest to the analytical practitioners.

1. *Macro-method, titrimetrical, 50–300 mg of CO_2*

Procedure: The apparatus is washed by a stream of CO_2-free air (Fig. 1). Transfer 50 ml of 4 n sulphuric acid to B, 50 ml of 0.5 n sodium hydroxide to D and a suitable quantity of the sample in A. Open cock 1 so that the sodium hydroxide fills the tube C. Run the acid into A by opening cock 2 and regulate the suction to 5 bubbles per second. Boil gently for 10 minutes, allow the liquid to cool, shut 1 and 2 and disconnect the stoppers of C and D. The sodium hydroxide flows into D. Rinse C with CO_2-free water and close D with a stopper provided with a soda-lime tube. Heat D gently, add 25 ml of a solution of $BaCl_2$ (100 g/l) and let the flask cool with the stopper inserted. Titrate the excess of hydroxide with 0.5 n hydrochloric acid (the exact titre of which is known) using cresolphthalein as the indicator. During the titration the (elongated) tip of the burette dips into the solution to prevent loss of CO_2. The titre of the sodium hydroxide is determined by a blank titration.

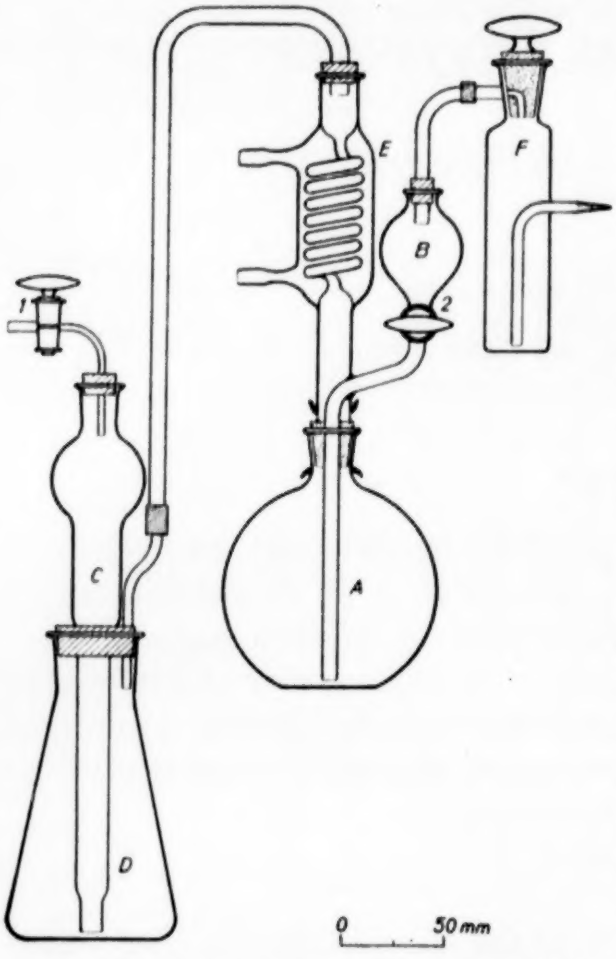


Fig. 1. Determination of CO_2 (titrimetrically): A = flask 300 ml; B = funnel 50 ml; C = absorption vessel with glass beads; D = conical flask 500 ml; E = cooler; F = filled with soda lime or soda asbestos

The absorption column filled with glass beads[3], mounted in the conical flask in which the liquid is titrated, is simple and satisfactory.

When the sample contains sulphides which are decomposed by the acid, ammoniacal copper solution is added to the solution of the sample in A (before the addition of the acid) until the colour remains blue. To capture NH_3 a small wash bottle with sulphuric acid is inserted between A and the cooler.

Table I shows that during the titration the tip of the burette has to dip below the surface of the liquid. In all further titrations this precaution was made.

Tables I and II show that in this macro-method the direct titration of the excess of sodium hydroxide after the addition of $BaCl_2$ (A) gives the same results as the titration of the barium carbonate after the neutralisation of the hydroxide (B)[2].

The average deviation is 1 mg of CO_2, so that with 100–300 mg of CO_2 the error is 1% or less. For larger quantities of CO_2 1 n hydroxide should be used (Table III).

TABLE I

CONCENTRATION OF THE SODIUM HYDROXIDE 0.5 n

mg CO$_2$ present	Tip of the burette above ‖ below the surface of the liquid			
	found mg carbon dioxide			
	A	B	A	B
100.2	102.1	101.5	100.4	100.4
	100.8	100.3	100.5	100.2
	95.4	96.5	100.7	100.9

A = direct titration of the excess of sodium hydroxide
B = titration of the barium carbonate after neutralisation

TABLE II

CONCENTRATION OF THE SODIUM HYDROXIDE 0.5 n

mg CO$_2$ present	mg carbon dioxide found			
	A	deviation in %	B	deviation in %
50.1	51.9	4	50.9	2
	48.9	2	49.0	2
	49.7	< 1	49.8	< 1
	51.6	3	51.2	2
100.2	100.7	< 1	100.9	< 1
125.0	125.2	< 1	125.4	< 1
	125.4	< 1	125.0	< 1
300.0	298.5	< 1	299.2	< 1
375	366	2.5	366	2.5
	366	2.5	367	2

TABLE III

CONCENTRATION OF THE SODIUM HYDROXIDE 1 n

mg CO$_2$ present	mg carbon dioxide found			
	A	deviation in %	B	deviation in %
100.0	97.0	3	96.8	3
	96.5	3.5	97.2	3
	97.6	2	98.1	2
500	499	< 1	502	< 1
700	690	1	693	1
750	739	2	739	2
	735	2	740	2

2. *Semi-micro, titrimetrically (less than 15 mg of CO_2)*

Procedure: The air in the apparatus (Fig. 2) is displaced by a stream of CO_2-free air. Add 15 ml of 2 n sulphuric acid in B, 50 ml of 0.1 n barium hydroxide and 3 drops of cresolphthalein (10 gram per 1000 ml 96%'s ethanol) in C and the appropriate quantity of the sample (containing less than 15 mg of CO_2) in A. Run the acid into A and regulate the suction (2 bubbles per second). Heat A after 10 minutes and keep the liquid gently boiling for 20 minutes. Increase the stream of air and titrate the excess of barium hydroxide with 0.1 n hydrochloric acid. The titre of the barium hydroxide is determined by a blank titration.

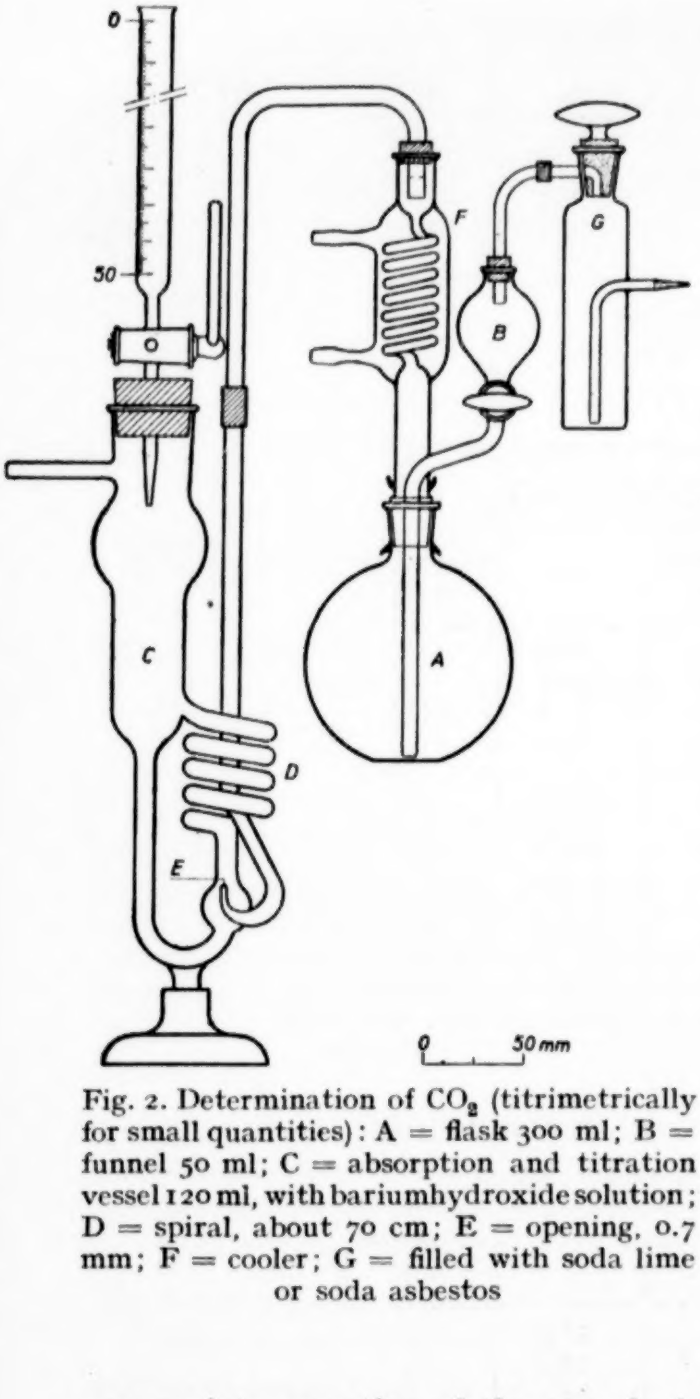


Fig. 2. Determination of CO_2 (titrimetrically for small quantities): A = flask 300 ml; B = funnel 50 ml; C = absorption and titration vessel 120 ml, with bariumhydroxide solution; D = spiral, about 70 cm; E = opening, 0.7 mm; F = cooler; G = filled with soda lime or soda asbestos

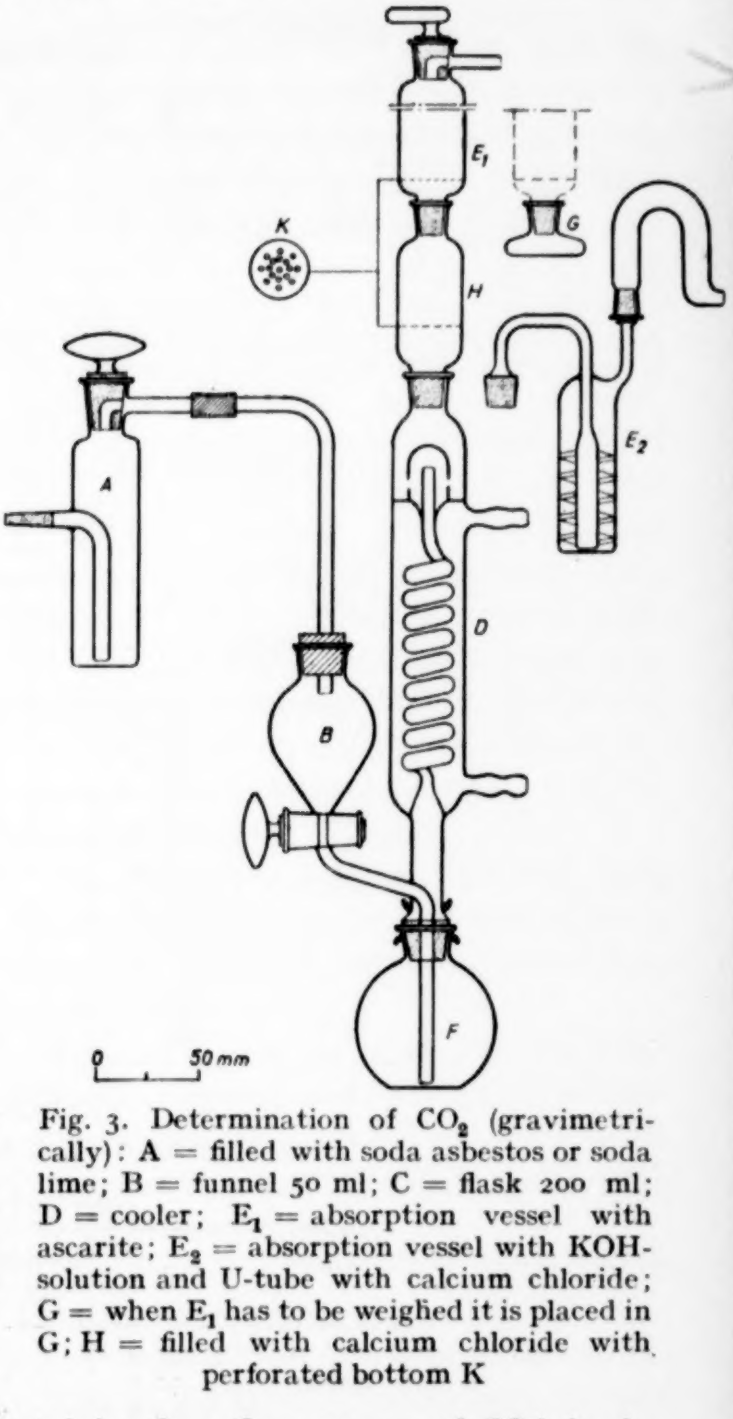


Fig. 3. Determination of CO_2 (gravimetrically): A = filled with soda asbestos or soda lime; B = funnel 50 ml; C = flask 200 ml; D = cooler; E_1 = absorption vessel with ascarite; E_2 = absorption vessel with KOH-solution and U-tube with calcium chloride; G = when E_1 has to be weighed it is placed in G; H = filled with calcium chloride with perforated bottom K

References p. 269.

It is important to avoid contamination of the barium hydroxide with CO_2 from the atmosphere. A suitable automatic pipette of about 50 ml connected with the storage bottle of barium hydroxide proved to be very useful. As soon as the barium hydroxide is transferred to C, this vessel must be closed. Sulphides and ammonia must be absent. The results are accurate to 0.1 mg (Table IV).

TABLE IV

VOLUMETRIC METHOD

We recommend this method for general application

mg CO_2 present	Blank	Determination	Used	mg CO_2 found	Deviation in mg
	ml hydrochloric acid 0.1027 n				
2.37	47.00	45.95	1.05	2.37	0.00
		45.92	1.08	2.44	+ 0.07
		45.93	1.07	2.42	+ 0.05
4.73	46.97	44.84	2.13	4.81	+ 0.08
		44.88	2.09	4.72	— 0.01
		44.83	2.14	4.84	+ 0.11
7.10	46.95	43.83	3.12	7.05	— 0.05
		43.84	3.11	7.03	— 0.07
		43.76	3.19	7.21	+ 0.11
11.83	46.92	41.73	5.19	11.72	— 0.11
		41.66	5.26	11.88	+ 0.05
		41.67	5.25	11.86	+ 0.03
23.66	During the titration the barium carbonate decomposes.				

TABLE V

GRAVIMETRIC METHOD

mg CO_2		
Present	Found	Deviation in %
5.2	5.2	0
	5.5	6
	5.4	4
	5.4	4
10.4	10.8	4
	10.3	1
26.0	25.9	< 1
50.0	50.4	< 1
100.0	100.5	< 1
256	255	< 1
538	536	< 1

The circulation of the liquid in the titration vessel by the injection of the stream of air (a much used device) favours the absorption of the CO_2 as well as the titration[5] and prevents contamination of the liquid from the atmosphere.

3. *Gravimetrically*

Procedure: The air in the apparatus (Fig. 3) is displaced by a stream of CO_2-free air, the absorption vessel is weighed and connected. Add 25 ml of 4 n sulphuric acid in B and the appropriate amount of the sample in C. Run the acid into C and regulate the suction (3–4 bubbles per second). Boil gently during 10 minutes, disconnect the absorption vessel and weigh. The absorption vessel contains soda-asbestos or concentrated potassium hydroxide (750 g/l) combined with a small tube filled with calcium chloride. The results are accurate within 1 mg (Table V).

Acknowledgement

The author is much obliged to Mr. B. Abbink for his assistance in the experimental work.

SUMMARY

For the determination of carbon dioxide, methods suitable for general applications are described.

a. Macro-titration method. The CO_2 is absorbed in sodium hydroxide in a bubble column filled with glass beads. The excess of NaOH is titrated after the addition of $BaCl_2$.

b. Semi-micro-titration method. The CO_2 is absorbed in barium hydroxide, the excess of which is determined by titration with 0.1 n hydrochloric acid on cresolphthalein as the indicator. The absorption and titration are performed in a special vessel in which the liquid is kept in circulation by the injected stream of air.

c. Gravimetrical method.

Method b. is specially recommended.

RÉSUMÉ

Des méthodes générales pour la détermination de CO_2 ont été développées, basées sur les principes décrits dans la littérature. Les appareils ont été désignés.

a. Macrodosage. Le CO_2 est absorbé dans une solution d'hydroxyde de sodium. L'excès de NaOH est titré après addition de $BaCl_2$.

b. Semimicrodosage. Le CO_2 est absorbé dans l'hydroxyde de baryum, l'excès de celui-ci est déterminé par titration au moyen d'acide chlorhydrique 0.1 n en présence de crésolphthaléine comme indicateur. Les opérations sont effectuées dans un récipient spécial, l'agitation se faisant par courant d'air.

c. Dosage gravimétrique.

La méthode b. est recommandée.

ZUSAMMENFASSUNG

Methoden zur Bestimmung von Kohlendioxyd, die für allgemeine Anwendung geeignet sind, werden beschrieben.

a. Makrotitrationsmethode. Das CO_2 wird in Natriumhydroxyd in einer Blasenkolonne,

die mit Glasperlen gefüllt ist, aufgefangen. Der Überschuss von NaOH wird nach Zufügen von Bariumchlorid titriert.

b. Semi-Mikrotitrationsmethode. Das CO_2 wird in Bariumhydroxyd aufgefangen, und dessen Überschuss durch Titrieren mit 0.1 n Salzsäure und Kresolphthalein als Indikator bestimmt. Die Absorption und Titrierung werden in einem Spezialgefäss ausgeführt, in dem die Flüssigkeit durch den eingeleiteten Luftstrom in Zirkulation gehalten wird.

c. Gravimetrische Methode.

Die Methode b. ist besonders empfohlen.

REFERENCES

[1] E. P. PARTRIDGE AND W. C. SCHROEDER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4 (1932) 271.
I. M. KOLTHOFF AND E. B. SANDELL, *Textbook of quantitative analysis*, 383 (1946).
[2] E. J. ROBERTS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 19 (1947) 616.
[3] E. TRUOG, *Ind. Eng. Chem.*, 7 (1915) 1045.
[4] H. A. SPOEHR AND J. M. MCGEE, *Ind. Eng. Chem.*, 16 (1924) 128.
[5] A. BONGAARDS, *Chem. Weekblad*, 42 (1946) 135.
[6] F. E. CLARKE, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 889.

Received February 20th, 1948

NOTES ON ANALYTICAL PROCEDURES

II. INFLUENCE OF THE ACID CONCENTRATION ON THE OXIDIMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY

by

H. A. J. PIETERS

Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

One of the generally adopted methods to determine antimony is the titration with permanganate. This method can give trouble when the concentration of the acid is either too low or too high. The presence of hydrochloric acid can also be a source of errors. With a proper adjustment of the acid concentration the titration is very accurate, as has been described by PUGH[1] and others[2], and could be confirmed by our results.

Procedure: Definite quantities of hydrochloric or sulphuric acid (or both) are added to 100 ml portions of a solution of Sb (III) chloride which are then titrated with potassium permanganate.

With insufficient quantities of acid the solution becomes turbid during the titration on account of the formation of a basic Sb-salt. With a large excess of acid the hydrochloric acid is oxidised.

TABLE I

A. 204.6 mg OF Sb (III); 13 ml OF HCl (1.19)

ml HCl (1.19)		Volume in ml	Found mg Sb (III)
Added	Total present		
0	13	100	The solution becomes turbid during the titration
10	23	110	204.6
20	33	120	204.9

Good results are obtained:

a. with hydrochloric acid (1.19) in a concentration from 20 to 30 ml per 100 ml;

b. with sulphuric acid and hydrochloric acid not exceeding 25 to 30 ml of the mixture [sulphuric acid (1.84) + hydrochloric acid (1.19)] per 100 ml.

References p. 271.

TABLE II

B. 204.6 mg OF Sb (III); 15 ml OF H_2SO_4 (1.84)

ml H_2SO_4 (1.84)		ml HCl (1.19)	Volume in ml	(Found mg Sb III)
Added	Total present	Added		
0	15	0	100	The solution becomes turbid during the titration
10	25	0	110	204.6
20	35	0	120	204.9
0	15	10	110	204.8
0	15	20	120	204.2
5	20	10	115	204.5
10	25	10	120	204.5
20	35	10	130	The end point of the titration cannot be observed. The solution turns yellow (brown) and smells of chlorine
20	35	20	140	

Acknowledgement

The analyses were performed by Mr. B. ABBINK.

SUMMARY

In the oxidimetric determination of antimony, the quantity of the acid has to be adjusted. Low acidity causes the separation of a basic antimony salt; at high concentrations HCl is oxidised to chlorine.

RÉSUMÉ

Dans la titration de l'antimoine avec le permanganate, une acidité trop faible cause la formation de sels basiques; avec une acidité trop élevée l'acide chlorhydrique est oxydé en chlore.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der oxydimetrischen Antimonbestimmung muss die Säuremenge reguliert werden. Ein geringer Säuregrad verursacht die Ausfällung eines basischen Antimonsalzes, und bei grossen Konzentrationen wird Salzsäure zu Chlor oxydiert.

REFERENCES

[1] W. PUGH, *J. Chem. Soc.*, 1 (1933).
[2] I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse*, II, 318 (1931).

Received February 20th, 1948

NOTES ON ANALYTICAL PROCEDURES

III. DETERMINATION OF THE HARDNESS OF BOILER WATER

by

H. A. J. PIETERS

Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

We made a comparative study of the well-known titration methods which are in use for the determination of the hardness of water. The results are in favour of the alcalimetric titration with a soap solution (BLACHER-VAN DER MEULEN). The results of our control analyses are tabulated. The procedures for the methods are briefly described. The results are expressed in °D, the German unit of hardness, which is commonly used on the continent: 1 °D = 10 mg CaO per litre = 17.9 ppm $CaCO_3$. We compared the methods by testing them with diluted calcium and magnesium solutions. We did not consider the influence of other electrolytes, their concentration in modern boiler water being low. Nor did we consider the effect of other components, such as phosphate. Our conclusion therefore refers to the comparison of the relative merits of the described methods.

TABLE I

HARDNESS (°D) DETERMINED BY THE WARTHA–PFEIFFER METHOD

Present		Found	
		I	II
Ca	50.1	49.4	49.2
	25.0	24.4	24.5
	10.0	10.1	10.4
	5.0	4.8	4.6
Mg	49.4	48.7	48.8
	24.7	23.9	24.5
	9.9	9.1	9.9
	4.9	5.3	5.3
Ca + Mg (1 + 1)	49.7	48.6	49.3
	24.9	24.1	25.1
	9.9	9.3	9.9
	5.0	5.2	4.8

1. *The* WARTHA–PFEIFFER *method* (*method 1*)

gives generally too low results; especially in the presence of Mg^{+2} the error is considerable (0.5 °D), presumably on account of incomplete precipitation of Ca and Mg (Table I). This method cannot be recommended, unless several corrections are made[5].

2. *Soap method of* CLARK AND BOUTRON-BOUDET (*method 2*)

Duplicates differ about 0.07 °D. With a large hardness too low and with small hardness too high results are obtained. The presence of Mg increases the error (Table II). The method is suitable for a rapid determination of hardness greater than 5°D (accuracy 5%).

With hardnesses smaller than 5 °D the accuracy is about 10%.

TABLE II

HARDNESS (°D) DETERMINED BY THE CLARK AND BOUTRON-BOUDET METHOD

Present		Found	
		I	II
Ca	15.0	14.65	14.65
	10.0	used as standard	
	5.0	5.2	5.2
	2.0	2.15	2.15
Mg	15.0	14.1	14.3
	10.0	10.0	10.0
	5.0	5.8	5.7
	2.0	2.3	2.4
Ca + Mg (1 + 1)	15.0	14.7	14.8
	10.0	9.5	9.4
	5.0	4.9	4.9
	2.0	2.1	2.15

TABLE III

REPRODUCIBILITY IN °D

Hardness	Deviation	
	found	according to DIN 8104
0–2	0.25	0.2
2–12	0.4	0.2–0.5
12–24	0.5	0.5–1.0
24–48	—	1.0–2.0

3. SEYB *method* (*method 3*)

This is used for hardnesses up to 2 °D. The sample is titrated with a diluted soap solution after the addition of a known quantity of Ca^{+2} (corresponding

References p. 280.

with 2 °D), so that the hardness of the sample always varies from 2 to 4 °D and the liquid contains a constant quantity of electrolyte. The accuracy is 0.02 °D in the absence of Mg^{+2} and 0.06 °D in the presence of Mg($Ca^{+2} : Mg^{+2} = 1 : 1$).

TABLE IV

HARDNESS (°D) DETERMINED BY THE SEYB METHOD

Present		Found	
		I	II
Ca	5.00	5.05	5.05
	3.00	2.95	2.96
	2.00	1.98	1.99
	1.00	0.96	0.95
	0.50	0.45	0.50
	0.40	0.41	0.42
	0.30	0.31	0.31
	0.20	0.23	0.23
	0.10	0.13	0.13
Mg	5.00	5.04	5.03
	4.00	4.20	4.22
	3.00	3.35	3.34
	2.00	2.31	2.32
	1.00	1.29	1.27
	0.50	0.62	0.63
Ca + Mg (1 + 1)	5.00	5.04	5.03
	4.00	4.05	4.05
	3.00	3.09	3.10
	2.00	1.95	1.94
	1.00	1.00	0.99
	0.50	0.57	0.58

4. BLACHER-VAN DER MEULEN *method* (*method 4*)

Whereas in the two previous methods the formation of a stable foam indicates the end-point of the titration, this method uses the hydrolysis of the excess of soap which, when the precipitation of Ca^{+2} and Mg^{+2} is complete, causes an alkaline reaction which is indicated by phenolphthalein. This indication is affected by carbon dioxide. It is sharper than the formation of foam and requires less routine. BLACHER titrates with a solution of potassium palmitate in ethanol, VAN DER MEULEN uses a solution of potassium stearate in a mixture of butanol and water. This solution has the advantage that the Ca- and Mg-stearates are less soluble than the palmitates. By this method a Ca-hardness larger than 5 °D can be determined within 0.2 °D using a 0.1 n solution. Hardnesses smaller than 5 °D are determined within 0.03 °D by using a 0.01 n soap solution.

The error is greater in the presence of Mg. The accuracy and reproducibility also at low hardnesses are better than with SEYB's method.

TABLE V

HARDNESS (°D) DETERMINED
BY THE BLACHER-VAN DER MEULEN METHOD

Present		Found	
		I	II
Ca	50.0	50.3	50.2
	25.0	used as standard	
	10.0	9.7	9.8
	5.0	4.7	4.6
Mg	50.0	50.7	50.9
	25.0	24.1	24.1
	10.0	9.1	9.2
	5.0	4.5	4.5
Ca + Mg (1 + 1)	50.0	50.5	49.9
	25.0	25.1	25.1
	10.0	9.6	9.7
	5.0	4.8	4.7
Ca	5.00	5.02	5.02
	2.50	2.54	2.53
	1.00	used as standard	
	0.50	0.48	0.48
Mg	5.00	5.07	5.05
	2.00	2.44	2.43
	1.00	0.92	0.89
	0.50	0.48	0.46
Ca + Mg *c*(1 + 1)*c*	5.00	5.08	5.09
	2.50	2.56	2.52
	1.00	0.78	0.79
	0.50	0.32	0.34

TABLE VI

TITRATION OF DILUTE
CALCIUM SOLUTIONS WITH 0.01 n K-STEARATE

Present °D	Found	
	I	II
5.00	used as standard	
4.00	4.00	4.03
3.00	2.90	2.95
2.00	2.02	2.01
1.00	0.99	1.00
0.50	0.49	0.48
0.40	0.40	0.37
0.30	0.32	0.30
0.20	0.17	0.20
0.10	0.12	0.13

TABLE VII

COMPARISON OF SEYB'S METHOD WITH BLACHER-VAN DER MEULEN'S METHOD (HARDNESS IN °D)

Sample No.	Seyb		Blacher-Van der Meulen	
	I	II	I	II
1	2.16	—	2.11	2.08
2	0.11	0.11	0.10	0.12
3	0.42	—	0.40	0.37
4	0.12	0.10	0.08	0.11
5	0.19	0.17	0.18	0.22
6	0.41	0.43	0.40	0.39
8	—	—	0.22	0.20
9	—	—	14.1	13.9
10	—	—	15.8	—

PROCEDURE

Method 1 WARTHA-PFEIFFER[1]

Dilute a quantity of the sample containing not more than 50 mg of calcium (calculated as CaO) in 100 ml, neutralise with 0.1 n HCl and methyl-orange as indicator and remove CO_2 by boiling. Add 50 ml of a mixture of equal parts of 0.1 n NaOH and 0.1 n sodium carbonate.

Boil for 2 minutes, cool and transfer the liquid to a graduated flask of 200 ml. Fill up to the mark and mix. Filtrate through a dry filter, discard the first part of the filtrate and collect 100 ml of the filtrate which is titrated with 0.1 n HCl using methyl-orange as indicator (v ml consumed). Perform a blank with 100 ml of distilled water (v_0 ml consumed).

Calculate the hardness: $(v_0 - v)\ 5.6$ °D.

Titration error

V ml of a solution containing
a milli-aequivalents of NaOH and
c millimols of CO_2
are titrated with
x ml of HCl (normality t) so that at the end of the titration the volume $= V + x$

$$[H^{+1}]\,[OH^{-1}] = K_w \tag{1}$$

$$[H^{+1}]\,[HCO_3^{-1}] = K_1\,[H_2CO_3] \tag{2}$$

$$[H^{+1}]\,[CO_3^{-2}] = K_2\,[HCO_3^{-1}] \tag{3}$$

$$[Na^{+1}] = \frac{aV}{1000\,(V + x)} \tag{4}$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^{-1}] + [CO_3^{-2}] = \frac{cV}{1000\,(V + x)} \tag{5}$$

$$[Cl^{-1}] = \frac{xt}{V + x} \tag{6}$$

$$[Na^{+1}] + [H^{+1}] = [Cl^{-1}] + [OH^{-1}] + [HCO_3^{-1}] + 2\,[CO_3^{-2}] \tag{7}$$

From (2), (3) and (5) we derive:

$$[HCO_3^{-1}] + 2\,[CO_3^{-2}] = \frac{\dfrac{[H^{+1}]}{K_2} + 2}{\dfrac{[H^{+1}]^2}{K_1K_2} + \dfrac{[H^{+1}]}{K_2} + 1} \cdot \frac{cV}{1000\,(V + x)}$$

$$[HCO_3^{-1}] + 2\,[CO_3^{-2}] = F\,\frac{cV}{1000\,(V + x)} \tag{8}$$

$$\text{in which } F = \frac{\dfrac{[H^{+1}]}{K_2} + 2}{\dfrac{[H^{+1}]^2}{K_1K_2} + \dfrac{[H^{+1}]}{K_2} + 1} \text{ is a function of } H^+$$

By substitution of (1), (4), (6) and (8) in (7) we find:

$$\frac{aV}{1000\,(V + x)} + [H^{+1}] = \frac{xt}{V + x} + \frac{K_w}{[H^{+1}]} + F\,\frac{cV}{1000\,(V + x)}$$

or:

$$x = (a - Fc)\,\frac{V}{1000\,t} + G\,\frac{V + x}{t}$$

when

$$G = [H^{+1}] - \frac{K_w}{[H^{+1}]}$$

so that

$$\boxed{x = \left((1 - \frac{G}{t}\right) = (a - Fc)\,\frac{V}{1000\,t} + G\,\frac{V}{t}}$$

Example

$V = 100$ ml
$t = 0.1$
$K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$
$K_1 = 4.52 \cdot 10^{-7}$
$K_2 = 5.59 \cdot 10^{-11}$*
$pT = 8.5$ (end point with phenolphthalein)**
$pT = 4.0$ (end point with methyl orange)

---

* D. A. MAC INNES, *The principles of electrochemistry*, 210 (1939).
** I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse* II, 69 (1931).

References p. 280.

In the titration with phenolphthalein

$x = p$

$F = 1.0104$

$G = -0.3 \cdot 10^{-5}$

and with methyl orange

$x = m$

$F = 0.0045$

$G = 10^{-4}$

or $m = 1.001\,a - 0.0045\,c + 0.100$ ml

In the solution (hardness H German degrees) which is titrated in the method of WARTHA-PFEIFFER:

$$a = 25 - \frac{H}{5.6}$$

$$c = 6.25 - \frac{H}{11.2}$$

In the blank titration $a = 25$

$c = 6.25$

so that $$m_o - m = 1.001\,\frac{H}{5.6} - 0.0045\,\frac{H}{11.2}$$

or $$5.6\,(m_o - m) = H - 0.0012\,H$$

The hardness being $5.6\,(m_o - m)$ the titration error is

$$\Delta t = -0.0012\,H$$

Error caused by the solubility of $CaCO_3$

The solubility product of $CaCO_3$ is $2.5 \cdot 10^{-8}$. The hardness of the sample being H, the concentration of the calciumions before the precipitation equals $\frac{H}{56}$ mg ion and after the precipitation x mg ion, so that $\left(\frac{H}{56} - x\right)$ mg ions of CO_3^{-2} have disappeared from the solution. The remaining concentration of carbonate ion equals $1.25 - \left(\frac{H}{56} - x\right) = \frac{70 - H}{56} + x$ mg ion in a volume of 200 ml.

Therefore:

$$\frac{x}{200} \cdot \frac{\frac{70 - H}{56} + x}{200} = 2.5 \cdot 10^{-8}$$

For normal hardnesses x is small against $\frac{70 - H}{56}$ so that $x = \frac{0.056}{70 - H}$

The error being $\Delta_s = -56\,x = -\frac{3.14}{70 - H}$

In our experiments (Table VIII) we find that the actual error is much greater than the calculated error; this is probably due to the fact that the precipitation of the $CaCO_3$ is not complete.

TABLE VIII

COMPARISON OF THE ACTUAL ERROR AND THE CALCULATED ERROR (WARTHA-PFEIFFER METHOD)

H (°D)	Δ t	Δ s	Δ Total	Δ Total found
	calculated			
50	— 0.06	— 0.16	— 0.22	— 0.8
25	— 0.03	— 0.07	— 0.10	— 0.5
10	— 0.012	— 0.052	— 0.06	+ 0.3
5	— 0.006	— 0.048	— 0.05	— 0.3

Method 2 Clark, Boutron-Boudet[2]

Dilute a quantity of water containing not more than 6 mg of calcium to 40 ml, neutralise with 0.1 n NaOH and phenolphthalein as indicator and titrate with the soap solution until a stable foam is formed. Perform a blank with 40 ml of distilled water. The titrating liquid is a solution of soap in 56% ethanol.

Method 3 Seyb[3]

Transfer with a pipette 35 ml of water to a narrow-necked bottle of 75 ml (with ground stopper) and add consecutively 5 ml of $CaCl_2$ solution (0.32 g $CaCl_2$ + 4 g NaCl per litre; standardised on $KMnO_4$), a drop of phenolphthalein and so much 0.1 n NaOH until the liquid becomes pink. Titrate under continuous shaking with a 1/140 n soap solution (dissolve 40 g of soap in 56% ethanol and dilute with 56% ethanol to 1 l; dilute 100 ml of this solution with 56% ethanol to 1 l) until a stable foam is formed. Titrate 10 and 5 ml of the $CaCl_2$ solution after diluting to 40 ml with the soap solution, to establish its titre.

Method 4 Blacher-Van der Meulen[4]

Prepare the 1/14 n soap solution for hardnesses upwards of 5°D by dissolving (in a round-bottomed flask of 1.5 l) 29 g of stearine and 100 mg of phenolphthalein in a mixture of 200 ml butanol and 50 ml ethanol (96%). Transfer the liquid after cooling to a graduated flask of 1 l, add 100 of 1 n KOH and dilute with CO_2-free distilled water. Neutralise with 1 n KOH to a lasting pink colour and dilute with ethanol (96%) to a concentration of 1/14 n.

The solution for hardnesses lower than 5 °D is obtained by diluting the first with 96% ethanol (1 + 9). The reference Ca-solution contains 400 mg of $CaCl_2$ per litre and is standardised on $KMnO_4$. Neutralise 100 ml of water with 0.1 n HCl with methyl-orange as indicator, add 2 drops of bromine water and boil the

References p. 280.

liquid. Cool, add three drops of phenolphthalein and 0.1 n NaOH to a permanent pink colour. Remove this with 0.01 n HCl and titrate with the soap solution. Perform a blank with 100 ml of distilled water. Standardise the 1/14 n soap solution on 100 ml of the $CaCl_2$ solution and the 1/140 n solution on 10 ml of the $CaCl_2$ solution, diluted to 100 ml.

Acknowledgement

Mr P. R. A. Claassen and Mr N. J. Schloesser performed the analyses under the direction of Mr J. J. Bezem, from whose report this note was prepared.

SUMMARY

A survey of the commoner methods for the determination of the hardness of boiler water is given. The stearate method is recommended.

RÉSUMÉ

D'une étude des méthodes titrimétriques pour la détermination de la dureté des eaux de chaudières, l'auteur conclut que la méthode de Blacher-van der Meulen est la plus satisfaisante.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Übersicht der allgemeineren Methoden zur Härtebestimmung in Kesselwasser wird gegeben. Die Stearatmethode wird empfohlen.

REFERENCES

[1] J. Tillmans, *Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser* (1915).
[2] DIN, 804, 8106.
[3] G. Ammer, *Vom Wasser*, 8 (1934) 138.
[4] C. Blacher, *Chem. Ztg.*, 37 (1933) 56.
J. H. Van der Meulen, *Chem. Weekbl.*, 38 (1941) 429.
I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric analysis II*, 192 (1947).
[5] I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric analysis II*, 179 (1947).

Received February 20th, 1948

MICROCHEMISTRY GROUP OF THE SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS AND OTHER ANALYTICAL CHEMISTS

The Fourth Annual General Meeting of the above Group was held at Imperial College. S. Kensington, London, on Friday, Jan. 30th, 1948.

The following new members of Committee were elected, Messrs. A. F. COLSON, D. F, PHILLIPS and G. INGRAM. The Committee and office bearers for 1948 are:

Chairman: Mr NORMAN STRAFFORD
Vice-Chairman: Dr JANET W. MATTHEWS
Hon. Secretary: Mr RONALD BELCHER
Committee: Prof. H. V. A. BRISCOE
Dr A. F. COLSON
Mr G. INGRAM
Mr D. F. PHILLIPS
Mr J. T. STOCK
Mr E. J. VAUGHAN

After an interval for tea the following papers were read by J. T. STOCK and M. A. FILL.

THE MICROCHEMICAL ASPECTS OF ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY

by J. T. Stock

The conductivity of water is markedly affected by traces of dissolved electrolytes, so that the latter may be determined by conductivity measurements. Various cells for the examination of micro-samples have been designed and satisfactory results are obtainable if the ancilliary apparatus and conditions are suitable. Since the end point in conductometric titration is located graphically, useful results are obtainable when the titration curve is distorted by effects such as hydrolysis, solubility of precipitate, etc. The technique is thus applicable at the low concentrations sometimes encountered in microchemical work. Various special techniques such as differential titration, selective precipitation, application of high-frequency oscillators, etc., have been developed, and may prove valuable on the microchemical scale.

A MICRO BLOWPIPE FOR THE MANIPULATION OF CAPILLARIES

by J. T. Stock and M. A. Fill

The blowpipe, which gives a small, hot flame, may be constructed in various forms for use on the bench or in the hand. Principles of construction are, however, similar throughout. In its simplest form, the device consists of a steel washer, on the opposite faces of which are soldered discs of copper foil. The burner orifice and air jet are formed simultaneously by puncturing both discs with a fine sewing needle. Tubes attached to the rear disc permit the entry of air and gas. Compressed air is supplied by a mercury-piston pump operated from the water supply.

A DIAPHRAGM PUMP FOR AIR AND OTHER GASES

by J. T. Stock and M. A. Fill

The pump is actuated by an electric bell movement, the pump mechanism being held by the screw which normally retains the gong. As the hammer vibrates, it repeatedly depresses a thin rubber diaphragm stretched across the mouth of a thistle funnel. The stem of the latter is bent and is attached to a chamber containing a pair of disc valves, so that air is drawn in at the lower and forced out at the upper end of the chamber. Though simple, the pump is useful for circulating gases, providing an air stream for stirring in micro-titrations, etc.

A MELTING POINT INDICATING DEVICE

by J. T. Stock and M. A. Fill

Owing to the necessity for constant observation, the accurate determination of melting points is tedious. By employing a fine glass rod pressing lightly upon the sample at the bottom of the melting-point tube, sintering incipient to melting is indicated by a slight sinking of the rod. The latter carries at its upper end a light platinum bridge which makes contact with a pair of mercury cups when the rod sinks. The circuit thus completed sounds a buzzer or other audible warning, so that the actual melting may be observed visually. Tiny beads of coloured glass fused to the lower ends of the melting-point tube and the rod considerably facilitate the visual observation.

A TRANSMITTING MANOMETER FOR MICRO OXYGEN UPTAKE EXPERIMENTS

by J. T. Stock and M. A. Fill

On the micro scale, the capacity of a manometer compared with that of the remainder of the system is not negligible. It is therefore desirable to thermostat the entire apparatus, such as by operating in a constant-temperature oven. To follow pressure-changes, an electrical method is used. The mercury manometer is of usual appearance, but has fine platinum filaments stretched centrally in either limb. Together with a pair of external resistances, the filaments form a Wheatstone network, the state of balance of which is continuously indicated by a galvanometer outside the oven. Alterations in pressure alter the effective lengths, and hence resistances, of the filaments in the circuit, so that the galvanometer reading changes accordingly.

An exhibition of new microchemical apparatus designed by the above authors was also held.

Received February 10th 1948

XXIÈME CONGRÈS DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Bruxelles – 11–19 Septembre 1948

COMMUNIQUÉ

Le XXIème Congrès de Chimie Industrielle organisé par la Société de Chimie Industrielle avec le concours de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique, se tiendra à Bruxelles du 11 au 19 Septembre 1948.

Monsieur **ERNEST JOHN SOLVAY**, préside le Comité Général d'organisation; le Professeur **MARC VAN LAER**, le Comité Exécutif, et le Docteur **C. GUILLISSEN**, le Comité Scientifique.

Ce congrès comportera 24 sections de travail, réparties en 7 groupes:

Groupe I. ORGANISATION DE L'USINE ET DU LABORATOIRE

Section 1: Laboratoires analytiques. — Equipement et outillage du laboratoire.
Section 2: Installations et aménagements de l'usine. — Contrôle et régulation automatique.
Section 3: Eaux.
Section 4: Opérations mécaniques, physiques, et physico-chimiques de l'Industrie chimique (Chemical Engineering).

Groupe II. COMBUSTIBLES.

Section 5: Combustibles solides et gazeux (production et utilisation).
Section 6: Combustibles liquides (production et utilisation).

Groupe III. INDUSTRIES MINÉRALES ET MÉTALLURGIQUES.

Section 7: Minerais, Métallurgie, Sidérurgie. Métallurgie des métaux non ferreux. Electrométallurgie.
Section 8: Industrie chimique minérale. Fabrication des engrais. Terres rares. Corps radioactifs. Electrochimie.

Groupe IV. MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION, VERRERIE, CÉRAMIQUE, EMAUX.

Section 9: Matériaux de construction. Chaux, ciment et plâtre.
Section 10: Verrerie. Céramique. Emaillerie.

Groupe V. INDUSTRIES ORGANIQUES.

Section 11: Produits intermédiaires. Matières colorantes. Produits pharmaceutiques, minéraux et organiques. Produits photographiques. Poudres et explosifs.
Section 12: Essences et parfums. Matières grasses, savons.
Section 13: Peintures et vernis. Pigments. Produits pour l'écriture et l'impression graphique. Produits d'entretien.
Section 14: Résines naturelles. Caoutchouc, matières plastiques.
Section 15: Cellulose et papiers. Textiles artificiels. Textiles naturels. Blanchiment, teinture, impression et apprêts.

Section 16: Extraits tinctoriaux et tannants. Industrie de la tannerie. Colles et gélatines.

Groupe VI. INDUSTRIES ALIMENTAIRES ET AGRICOLES.

Section 17: Industrie de la fermentation alcoolique.
Section 18: Technologie des industries alimentaires.
Section 19: Technologie agricole.
Section 20: Industries sucrières.
Section 21: Industrie de la conservation et du froid.

Groupe VII. ORGANISATION INDUSTRIELLE.

Section 22: Organisation scientifique de la recherche et de l'enseignement. Bibliographie et brevets.
Section 23: Organisation sociale. Législation. Hygiène et sécurité.
Section 24: Organisation commerciale. Transports et documentation. Rapports avec les Colonies.

Les Congressistes auront la faculté de présenter deux communications au maximum.

Une visite à l'Exposition Internationale de Chimie Pure et Appliquée de Charleroi, des visites d'usines ainsi que des excursions complèteront les travaux du Congrès.

Tous renseignements peuvent être demandés au Secrétariat du XXIème Congrès: Fédération des Industries Chimiques de Belgique, 32, rue Joseph II, Bruxelles.

ERRATA

S. LACROIX (Paris), Propriétes des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 260.

Le Professeur E. B. SANDELL (U.S.A.) m'ayant fait remarquer deux erreurs de calcul dans la détermination des courbes théoriques d'extraction des oxinates de gallium et d'indium, je propose les rectifications suivantes:

$$\text{page 278: lire } R = \frac{s}{S} = 10^{-39.8} \quad \text{et} \quad \text{page 279: lire } R = \frac{s}{S} = 10^{-33.3}$$

Ces nouvelles valeurs décalent la partie verticale des courbes d'extraction calculées, des oxinates de gallium et d'indium de 0.3 unité de p_H vers les milieux alcalins.

Toutes les conclusions, lesquelles ont été tirées de résultats expérimentaux qui restent compatibles avec ces nouvelles valeurs, demeurent inchangées.

Page 266: Légende de la Figure 3.

Lire: Courbe de solubilité de l'oxine dans la phase aqueuse en fonction du p_H, et en présence de chloroforme.

Reçu le 8 mars 1948

S. LACROIX (Paris), Dosage des traces de gallium dans les bauxites et produits dérivés, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 167.

La figure 1 doit se présenter de la façon suivante:

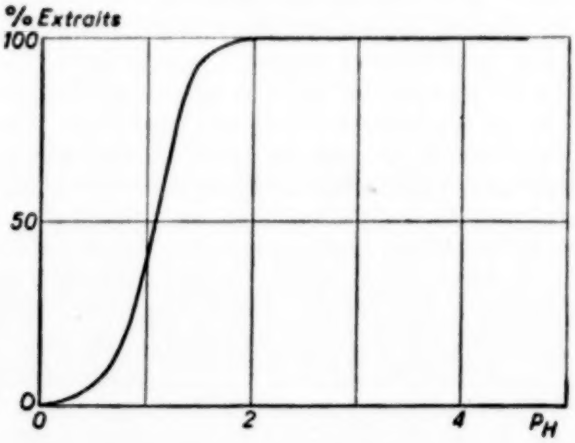


Fig. 1. Extraction de l'oxinate de gallium par le chloroforme

La figure 2 doit porter en abscisse: 0–2–4–6–8 molécules de ClH par litre.

Reçu le 10 juin 1948

BOOK REVIEWS

A text-book of practical organic chemistry including qualitative organic analysis, by Dr A. I. VOGEL. Pp.XXIII + 1012 (London: Longmans, Green and Co., 1948) 42s. net.

The initial enthusiasm inspired by a first quick glance through the pages of this book is not dispelled by later study of its chapters in greater detail. In his preface, Dr VOGEL remarks that he has attempted to give to students of practical organic chemistry the benefit of some twenty years' experience in research and teaching of the subject. It so happens that this is the period of time that has elapsed since your reviewer began his postgraduate industrial research career, and in the first place Dr VOGEL's book provides a yardstick with which he can measure the advances in laboratory technique that have been made during these years, particularly with regard to new apparatus, and how far he himself has kept abreast of the times. But this text-book is intended mainly for the student, and how envious we of an earlier generation must feel at the aids at his command today; the ground-glass joints, the magnetically agitated pressure reaction vessels, molecular distillation, chromatography, cooling baths of −70°, and many others.

The book opens with a chapter on the theoretical aspects of general laboratory technique, without knowledge of which the student cannot have a full understanding of the manipulation he performs. Physical techniques are then described in detail and in a thoroughly practical manner with an abundance of those hints customarily reserved for oral instruction.

The section on specific organic preparations covers nearly four hundred substances. These are subdivided broadly into aliphatic, aromatic, heterocyclic and alicyclic, and then again on the basis of functional types. Further chapters cover dyestuffs and indicators, the preparation and use of catalysts (*e.g.*, hydrogenation catalysts and "Triphenylmethyl"), organic reagents employed in both inorganic and organic chemistry, physiologically active compounds from aspirin to 'D.D.T.', and synthetic polymers. Then there is a separate section dealing with qualitative organic analysis, although throughout the preparative chapters opportunity is taken to instruct the student in the reactions and characteristics of each specific class of compounds, and finally some forty pages devoted to the literature of organic chemistry, including a summary of the DYSON Notation for organic compounds.

This massive work of over a thousand pages is worth every penny of its moderate cost and it would be ungracious to be unduly critical of a contribution which is of considerable value not only to the student in all phases of his academic life, but equally to the established chemist. One feels, however, that its usefulness could be markedly increased by the inclusion of references to original literature, and particularly by more frequent cross-reference and better indexing. Attention to these points would involve more print, but a corresponding saving could be made on the latter score by avoiding replication. For example, the preparation of dimedone is described on p. 838, and its use as a diagnostic agent for aldehydes on pp. 330 and 685, yet there are no cross-references, and the index to this substance under its trivial name, refers only to pp. 331 and 685. Similarly the synthesis of dinitrophenylhydrazine is given on p. 610, without reference to its use, and its formulation as a test reagent is described twice, identically, on pp. 816 and 920, but without reference to synthesis. Again, the use of solid carbon dioxide as a refrigerant is described in detail on p. 61, yet the only application for this substance is scantily described in connection with the preparation of *n*-valeric acid on p. 355, without a cross-reference, either there or in the index. Some indication might also be given of the application of the organic reagents described in Chapter VII. These are minor improvements which could easily be introduced on re-edition.

With regard to substance, this is more than adequate to take the student into his period of postgraduate research and beyond, but a better balance in the light of present day trends

would follow from a greater attention to heterocyclic chemistry during pre-graduate training. In the present volume, only six pages are devoted to heterocyclic nitrogen compounds, and none whatever to the instructive and elegant syntheses now available and widely applied in pyridine and pyrimidine chemistry. Nor is it the reviewer's experience that students are conversant with, for example, the use of *m*-nitrobenzene sulphonic acid as the oxidant in quinoline synthesis, a modification of the SKRAUP reaction which on the industrial scale, and even in the laboratory, often supersedes the classical method. These remarks are not to be construed as peculiar to Dr VOGEL's book, but rather as a personal expression in regard to text-books of practical organic chemistry in general, which perhaps because of the environment of their authors, tend to disregard or to discount much of what appears in technical or patent literature.

F. L. ROSE (Manchester)

Les inositols, Chimie et Biochimie, par PAUL FLEURY ET PAUL BALATRE. Un volume broché de 166 pages. Masson et Cie, Editeurs, Paris, 300 francs.

On sait que depuis 1941 où la méthode biochimique de WOOLLEY a attiré l'attention sur l'inositol, qui a été identifié avec le Bios-I, qui est devenu une vitamine du groupe B et se trouve sans doute apparenté aux co-enzymes, l'étude de ce "sucre" a pris un développement considérable.

Dans une excellente monographie, clairement présentée, accompagnée de 665 références et fort bien éditée, PAUL FLEURY, spécialiste du sujet, professeur de chimie biologique à la Faculté de pharmacie de Paris et PAUL BALATRE, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, font le point de nos connaissances sur le méso-inositol (et ses isomères) dans le domaine chimique, analytique, biologique et médical. Il est facile de se rendre compte à l'attrayante lecture de cet ouvrage que nos connaissances sur l'inositol fourmillent encore d'incertitudes et de contradictions, sans doute — comme le font bien remarquer les auteurs — à cause de l'imperfection des caractères analytiques. Ce livre vient à point et, par sa documentation parfaite, moderne, rigoureuse, il deviendra sûrement le vade mecum des biologistes intéressés par cette matière première particulièrement abondante. Les analystes purs sauront maintenant quel terrain leur reste à défricher.

CLÉMENT DUVAL (Paris)

Biochimie et Médecine par L. MASSART. *Actualités médicales*, Editions Erasme, Bruxelles et Masson et Cie, Editeurs, Paris, Une brochure de 72 pages. 200 francs.

Cet ouvrage donne un aperçu des progrès récents dans l'emploi des isotopes traceurs, des enzymes, des vitamines, des vitagènes, des hormones, sur le métabolisme intermédiaire, la nutrition et la chimiothérapie. Il se termine par des remarques personnelles de l'auteur sur l'enseignement de la médecine en Belgique.

La bibliographie est réduite au minimum; le lecteur n'est pas renvoyé au mémoire original Il ne s'agit pas d'un traité avec chapitres complets de biochimie médicale. L'auteur a dégagé parmi les nombreuses acquisitions récentes quelques directives générales qu'il a expliquées clairement en s'aidant de tableaux généralement tirés d'ouvrages modernes. L'ouvrage s'adresse surtout au médecin qui n'a pas le temps de lire et d'étudier toutes les actualités. Il est bien présenté.

CLÉMENT DUVAL (Paris)

Manuel d'analyse chimique qualitative (567 pages, 26 figures, 720 francs) et *Manuel d'analyse chimique volumétrique* (484 pages, 47 figures, 600 francs), par H. MATHIEU, 3ème édition, revisée et corrigée. Masson & Cie, Paris 1946.

Dans son manuel d'analyse chimique qualitative et dans celui d'analyse chimique volumétrique (IIIème édition), l'auteur s'adresse tout particulièrement au débutant. Il l'initie tout d'abord à la technique de l'analyse, lui expose les principales réactions qualitatives classiques, ainsi que quelques nouvelles réactions à l'aide de corps organiques. Il lui présente de nombreuses méthodes de dosages volumétriques (alcali-acidimétrie, manganimétrie, iodométrie, argentimétrie, mercurimétrie, cuprométrie et analyse des gaz) et d'autres d'un caractère technique. D'autre part, l'auteur a accompagné les descriptions de ces méthodes d'utiles renseignements permettant à l'étudiant de comprendre facilement les raisons des manipulations qu'il doit effectuer.

Ces deux manuels constituent donc pour le futur chimiste, pharmacien, biologiste, agronome, etc. un guide sûr et pratique.

P. WENGER (Genève)

REMARQUES SUR LES POTENTIELS D'ACIDITÉ, SUR LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION ET SUR LES POTENTIELS DES SOLUTIONS DE COMPLEXES

par

D. MONNIER

Laboratoire de chimie analytique et de microchimie, Université Genève (Suisse)

ABRÉVIATIONS ET FORMULES

I. INTRODUCTION

E = Potentiel de l'électrode
R = Constante des gaz parfaits
T = Température absolue
F = Faraday
e = électron
[e] = concentration (activité) de l'électron (considéré comme un ion en solution)
K = constante de dissociation de l'ion $H_3O^\cdot$
$K_1 = \dfrac{[H^\cdot]\,[e]}{[\sqrt{H_2}]}$ $[H^\cdot]$ = Activité du Proton $[H_3O^\cdot]$ = activité de l'hydronium

II. POTENTIEL D'ACIDITÉ

$K_a' = \dfrac{[A']\,[H^\cdot]}{[AH]}$
$K' = \dfrac{K}{[H_2O]}$
K_a = constante du couple $^{\text{acide}}/_{\text{base}}$ (selon la théorie de BRÖNSTED)
E_a = Potentiel d'acidité

III ET IV. POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION

M = métal
M^{+n} = ion métallique de charge + n
n = nombre d'électrons mis en jeu dans l'oxydo-réduction
$K_M = \dfrac{[M^{+n}]\,[e]}{[M]}$
E_M = Potentiel d'oxydo-réduction: métal-ion métal
E_{oM} = Potentiel normal d'oxydo-réduction: (quand $[M^{+n}] = 1$)
[Ox] = activité du ion métal à la valence supérieure ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, MnO_4')
[Red] = activité du ion métal à la valence inférieure ($Fe^{\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$)
$K_S = \dfrac{[Ox]\,[e]^n}{[Red]}$

E_s = Potentiel $^{Ox}/_{red}$
E_{os} = Potentiel normal $^{Ox}/_{red}$ (quand $[Ox] = [Red]$ et, si la concentration en $H^{\cdot}$ intervient, pour un $p_H = 0$)

V. POTENTIEL DES SOLUTIONS DE COMPLEXES

A = donneur
$[A]$ = activité du donneur
B^n = accepteur
n = charge de l'accepteur
p = particule
$[p]$ = activité de la particule
K_c = constante de dissociation du complexe
E_c = Potentiel du complexe (électrode métallique)
E_{oc} = Potentiel normal du métal (électrode métallique)
E_{ac} = Potentiel du complexe (électrode d'hydrogène)

Les valeurs entre crochets [ ] représentent les activités et dans certains cas le groupement complexe.

I. INTRODUCTION

Dans une étude de Charlot, Wolf et Lacroix[1] sur la généralisation de la théorie de Brönsted et ses applications à la chimie analytique, les auteurs considèrent que toutes les réactions se ramènent à un échange de particules.

Elles sont de la forme:

$$\text{Donneur} \rightleftharpoons \text{accepteur} + \text{particules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Protons} \\ \text{Electrons} \\ \text{Ions ou molécules} \end{array} \right.$$

Ils distinguent:

1. Les réactions de protolyse (ou neutralisation)

$$\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{Proton}$$

2. Les réactions d'oxydo-réduction

$$\text{Réducteur} \rightleftharpoons \text{oxydant} + \text{électron}$$

3. Les réactions de formation et de décomposition de complexes

$$\text{Donneur} \rightleftharpoons \text{accepteur} + \text{ions (ou molécules)}$$

Partant de ces données, nous avons cherché à obtenir la formule des potentiels électriques des divers systèmes. L'électron étant à l'origine de ce phénomène nous avons fait appel à la loi de Nernst exprimée sous la forme

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \log_e \frac{1}{[e]} \text{ et à } 18° \quad \boxed{E = 0.058 \log \frac{1}{[e]}} \qquad \text{(I)}$$

---

[1] *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 73.

L'électron est considéré ici comme un ion en solution. Cette manière de voir a été justifiée par divers auteurs et en particulier par CLARK[2].

Nous n'étudierons dans ce mémoire, que les solutions aqueuses dont le système fondamental est:

$$H_3O^{\cdot} \rightleftharpoons H_2O + H^{\cdot}$$

Appliquons à cette équation la loi d'action de masse:

$$\frac{[H_2O] \cdot [H^{\cdot}]}{[H_3O^{\cdot}]} = K \qquad (1)$$

Les valeurs entre crochets représentent les activités. La constante K est extrêmement petite (KOLTHOFF l'estime à 10^{-130}). Il n'y a en effet qu'un très petit nombre de protons $H^{\cdot}$ dans la solution. La plupart d'entre eux se combine à l'eau pour donner le cation $H_3O^{\cdot}$.

Si d'autre part nous déterminons le potentiel d'une solution aqueuse au moyen d'une électrode de platine platiné (pour réaliser l'équilibre $^1/_2\ H_2 \rightleftharpoons H$), nous avons entre le proton et l'atome d'hydrogène, (ou à une constante près, la molécule) l'équilibre réversible:

$$^1/_2\ H_2 \rightleftharpoons H^{\cdot} + e$$

et en appliquant la loi d'action de masse:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [e]}{[\sqrt{H_2}]} = K_1 \qquad (2)$$

En divisant (1) par (2) et en tirant [e] de l'équation obtenue, on a finalement:

$$[e] = \frac{K_1 [\sqrt{H_2}]\ [H_2O]}{K [H_3O^{\cdot}]}$$

En remplaçant, dans l'équation I, [e] par la valeur trouvée, on obtient le potentiel d'acidité du système $H_3O^{\cdot}/H_2O$

$$\boxed{E = 0.058 \log \frac{K}{K_1 [\sqrt{H_2}]} + 0.058 \log \frac{[H_3O^{\cdot}]}{[H_2O]}} \qquad (3)$$

Nous gardons la convention adoptée en électrochimie qui veut que le potentiel normal de l'électrode d'hydrogène soit égal à o. Il vaut mieux, dans ces conditions, écrire l'expression ci-dessus sous la forme:

$$\boxed{E = 0.058 \log \frac{K}{K_1 [\sqrt{H_2}] \cdot [H_2O]} + 0.058 \log [H_3O^{\cdot}]} \qquad (4)$$

---

[2] The determination of hydrogenions (1928).

Lorsque la concentration $[H_3O^\cdot] = 1$, le potentiel E est égal à E_0. Ce dernier étant par convention égal à 0.

On peut donc poser:

$$E = E_0 = 0.058 \log \frac{K}{K_1[\sqrt{H_2}] \cdot [H_2O]} = 0$$

et par conséquent:

$$\frac{K}{K_1[\sqrt{H_2}] \cdot [H_2O]} = 1$$

Nous désignerons par L le premier membre de cette expression.

Pour une concentration en ion hydronium égale à $[H_3O^\cdot]$, le potentiel de la solution est donné par la formule:

$$E = 0.058 \log [H_3O^\cdot] \text{ (en partant de l'équation (4))}$$

Remarques

1. D'autres conventions ont été choisies. CHARLOT[1], par exemple, prend comme origine des potentiels, le potentiel normal du système $H_3O^\cdot/H_2O$ (lorsque $[H_3O^\cdot] = [H_2O]$).

Dans ces conditions, on peut écrire:

$$0.058 \log \frac{K}{K_1[\sqrt{H_2}]} = 0 \text{ et } \frac{K}{K_1[\sqrt{H_2}]} = 1$$

2. Les autres équilibres de l'eau sont:

$$H_2O \rightleftharpoons OH' + H^\cdot$$

et

$$OH' \rightleftharpoons O'' + H^\cdot$$

Ils donnent des équations de potentiel identiques à (3); avec des couples acide-base H_2O/OH' et OH'/O''.

II. POTENTIEL D'ACIDITÉ DES SOLUTIONS AQUEUSES

Soit l'équation d'un couple acide-base

$$\underset{\text{acide}}{AH} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{A'} + \underset{\text{proton}}{H^\cdot}$$

tout à fait analogue au système étudié dans le paragraphe précédent. A cet équilibre correspond l'expression:

$$\frac{[A'][H^\cdot]}{[AH]} = K'_a \tag{1}$$

En outre, le proton réagit avec l'eau selon l'équation réversible:

$$H^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\cdot}$$

et

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[H_2O]}{[H_3O^{\cdot}]} = K \tag{2}$$

et comme $[H_2O]$ peut être considéré comme constant, posons:

$$\frac{K}{[H_2O]} = K' \tag{3}$$

Ce qui donne

$$\frac{[H^{\cdot}]}{[H_3O^{\cdot}]} = K'$$

Enfin, lorsque le potentiel est déterminé au moyen d'une électrode d'hydrogène (ou toute autre électrode de mesure de p_H), il y a un équilibre entre le proton $[H^{\cdot}]$ et la molécule d'hydrogène

$$H^{\cdot} + e \rightleftharpoons {}^1/_2\, H_2$$

duquel dérive l'expression:

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[e]}{[\sqrt{H_2}]} = K_1 \tag{4}$$

Pour nous retrouver dans les conditions de la théorie de BRÖNSTED, il faut exprimer, au moyen des formules ci-dessus, la constante K_a du couple acide-base provenant de l'équation réversible

$$\underset{\text{acide 1}}{AH} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{A'} + \underset{\text{acide 2}}{H_3O^{\cdot}}$$

et

$$\frac{[A']\,[H_3O^{\cdot}]}{[AH]} = K_a \text{ les calculs montrent que } K_a = \frac{K'_a}{K'}$$

Des équations ci dessus (1), (2), (3) et (4) nous obtenons, après simplification:

$$\frac{K_1K'}{K\cdot K'_a} = \frac{[e]\cdot[AH]}{[A']\,[H_2O]\,[\sqrt{H_2}]} = \frac{K_1}{K\cdot K_a}$$

Tirons [e] de cette expression, nous obtenons:

$$[e] = \frac{K_1[\sqrt{H_2}]\,[H_2O]\,[A']}{K\cdot K_a\cdot[AH]} = \frac{[A']}{L\cdot K_a\cdot[AH]}$$

(Nous avons vu, page 292 que $L = 1$).

Remplaçons dans l'équation I page 290, [e] par sa valeur. Nous obtenons le potentiel d'acidité E/

$$\boxed{E_a = 0.058 \log K_a + 0.058 \log \frac{[AH]}{[A']}}$$

Il est possible, au moyen de cette formule, de calculer le potentiel d'acidité normal (lorsque $[AH] = [A']$), quand on connait la constante K_a du couple acide-base et inversement.

III. POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION DANS LEQUEL LE p_H N'INTERVIENT PAS

L'établissement de l'expression des divers potentiels d'oxydo-réduction à partir de l'équation de Nernst[3] a déjà été fait. Voir, par exemple, P. Chovin[3] et M. Huybrechts[4]. Nous ne rappellerons donc que brièvement les principales formules auxquelles on arrive.

1. *Cas d'un métal plongeant dans une solution de ses ions*

$$M \rightleftharpoons M^{+n} + n\,e$$

M = métal M^{+n} = ion métallique n = charge de l'ion métallique

On peut écrire

$$\frac{[M^{+n}]\,[e]^n}{[M]} = K_M$$

En tirant la valeur de [e] et en l'introduisant dans l'équation (I), on obtient l'expression du potentiel d'oxydo-réduction E_M

$$\boxed{E_M = \frac{0.058}{n} \log \frac{1}{K_M[M]} + \frac{0.058}{n} \log [M^{+n}]}$$

Le potentiel normal $E_{\circ_M}$, lorsque $[M^{+n}] = 1$, est égal à:

$$E_{\circ_M} = \frac{0.058}{n} \log \frac{1}{K_M[M]}$$

2. *Cas d'une électrode de platine plongée dans une solution renfermant des ions d'un même métal à deux valences différentes*

(par ex; $Fe^{\cdot\cdot}$ et $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ et $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$)

Soit l'équation:

$$\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\,e$$

---

[3] Le potentiel d'oxydo-réduction, Paul Chovin.

[4] Le pH et sa mesure, M. Huybrechts.

qui donne:

$$\frac{[Ox]\cdot[e]^n}{[Red]} = K_s$$

En tirant la valeur de [e] et en l'introduisant dans l'équation I, page 290, on obtient le potentiel d'oxydo-réduction E_s

$$\boxed{E_s = \frac{0.058}{n}\log\frac{1}{K_s} + \frac{0.058}{n}\log\frac{[Ox]}{[Red]}}$$

Le potentiel normal E_{o_s} (lorsque [Ox] = [Red]) est égal à

$$E_{o_s} = \frac{0.058}{n}\log\frac{1}{K_s}$$

IV. POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION DANS LEQUEL LE p_H INTERVIENT

Soit l'équation:

$$Ox + 2p\,H_3O^{\cdot} + n\,e \rightleftharpoons Red + 2p\,H_2O$$

p étant le nombre d'atomes d'oxygène que possède l'oxydant Ox

$$\frac{[Ox]\,[H_3O^{\cdot}]^{2p}\,[e]^n}{[Red]} = K_s$$

La concentration (ou plus exactement l'activité) de H_2O est considérée comme constante. Si dans l'équation I, page 290, on remplace [e] par sa valeur tirée de l'équation précédente, on obtient:

$$\boxed{E_s = \frac{0.058}{n}\log\frac{1}{K_s} + \frac{0.058\cdot 2p}{n}\log\,[H_3O^{\cdot}] + \frac{0.058}{n}\log\frac{[Ox]}{[Red]}}$$

Le potentiel normal E_{o_s} (lorsque [Ox] = [Red] et $[H_3O^{\cdot}] = 1$) est égal à

$$E_{o_s} = \frac{0.058}{n}\log\frac{1}{K_s}$$

Prenons, par exemple, la réaction d'oxydo-réduction du permanganate (que nous supposerons réversible)

$$MnO_4' + 8\,H_3O^{\cdot} + 5\,e \rightleftharpoons Mn^{\cdot\cdot} + 12\,H_2O$$

Le potentiel est donné par la formule:

$$E_s = \frac{0.058}{5}\log\frac{1}{K_s} + \frac{0.058.8}{5}\log\,[H_3O^{\cdot}] + \frac{0.058}{5}\log\frac{[MnO_4']}{[Mn^{\cdot\cdot}]} \qquad (4)$$

Remarque

Mais on obtient un résultat identique en procédant comme il a été fait aux paragraphes II et III, pages 292 et 294, c.à.d. en raisonnant sur les réactions partielles suivantes:

a. Le couple acide-base

$$\underset{\text{acide}}{Mn(4\,H_2O)^{+7}} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{MnO_4'} + \underset{\text{protons}}{8\,H^{\cdot}}$$

auquel est liée l'équation:

$$H^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\cdot}$$

Et b. La réaction d'oxydo-réduction

$$Mn^{+7} + 5\,e \rightleftharpoons Mn^{\cdot\cdot}$$

En posant, pour chacune des réactions ci-dessus, l'expression dérivée de la loi d'action de masse, on obtient la formule du potentiel E_s donnée ci dessus (4).

V. POTENTIEL DES SOLUTIONS DE COMPLEXES

L'équation de dissociation d'un grand nombre de complexes peut s'écrire sous la forme

$$\underset{\text{Donneur}}{A} \rightleftharpoons \underset{\text{accepteur}}{B^n} + \underset{\text{particules}}{m\,p}$$

A est le donneur. La charge n'y figure pas, elle est sans effet sur le potentiel
p est la particule (même observation que ci-dessus)
B^n est l'accepteur
n la charge de l'accepteur
m est le nombre de particules libérées

Exemples de quelques réactions de complexes auxquelles on peut appliquer l'expression précédente

$$\begin{array}{llll}
 & A & \rightleftharpoons B^n & + \; m\,p \\
1. & [Fe(SCN)]^{\cdot\cdot} & \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} & + \; SCN' \\
2. & [Hg(SCN)_2] & \rightleftharpoons [Hg(SCN)]^{\cdot} & + \; SCN' \\
3. & [FeF_6]''' & \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} & + \; 6\,F' \\
4. & [Ag(NH_3)_2]^{\cdot} & \rightleftharpoons Ag^{\cdot} & + \; 2\,NH_3 \\
5. & [Cd(CN)_4]'' & \rightleftharpoons [Cd(CN_3]' & + \; CN'
\end{array}$$

On peut envisager, théoriquement du moins, deux sortes de potentiels. Celui qui est déterminé par l'équilibre redox et qu'on mesure au moyen d'une électrode métallique de même nature que l'ion en solution provenant de la dissociation du complexe et celui qu'on obtient au moyen de l'électrode d'hydrogène (ou toute autre électrode de mesure du p_H), en considérant le couple acide-base.

a) *Potentiel de la solution du complexe déterminé au moyen d'une électrode métallique*

La mesure est possible, (du moins théoriquement), lorsque l'accepteur est un ion métallique (pour les réactions 1, 3 et 4 du tableau, par ex.).

Soit l'équation réversible:

$$A \rightleftharpoons B^{+n} + m\,p$$

à laquelle on applique la loi d'action de masse

$$\frac{[B^{+n}]\ [p]^m}{[A]} = K_c \tag{1}$$

K_c étant la constante de dissociation du complexe en solution.

D'autre part, puisque $[B^{+n}]$ est l'ion métallique, on a au contact de l'électrode, l'équilibre:

$$B^{+n} + n\,e \rightleftharpoons B$$

et

$$\frac{[B^{+n}]\ [e]^n}{[B]} = K_M \tag{2}$$

D'où l'on tire

$$[e] = \sqrt[n]{\frac{K_M[B]}{[B^{+n}]}}$$

Dans l'équation (2), on remplace $[B^{+n}]$ par sa valeur extraite de l'équation (1)

$$\frac{K_c\,[A]\ [e]^n}{[p]^m\ [B]} = K_M$$

De cette équation, on extrait la valeur de $[e]$ et on l'introduit dans l'équation (I) page 290.

On obtient le potentiel E_c de notre solution de complexe considéré comme un système oxydo-réducteur (constitué par une électrode plongeant dans une solution de ses ions).

$$\boxed{E_c = \frac{0.058}{n}\log\frac{1}{[B]\ K_M} + \frac{0.058}{n}\log K_c + \frac{0.058}{n}\log\frac{[A]}{[p]^m}}$$

Or nous avons vu à la page 294 que:

$$\frac{0.058}{n}\log\frac{1}{[B]\,K_M} = E_{o_c}$$

L'équation devient donc:

$$\boxed{E_c = E_{o_c} + \frac{0.058}{n} \log K_c + \frac{0.058}{n} \log \frac{[A]}{[p]^m}}$$

Ce potentiel est donc donné en fonction du potentiel normal du métal constituant le complexe, de la constante K_c, de la concentration du donneur et de celle de la particule.

Il est donc possible de calculer la valeur de K_c au moyen de cette formule en déterminant expérimentalement les autres valeurs.

Exemple: Soit le cation complexe ammino argent $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$

Il se dissocie selon l'équation:

$$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} \rightleftharpoons Ag^{\cdot} + 2\, NH_3$$

En effectuant les opérations indiquées, on obtient:

$$E_c = 0.058 \log \frac{1}{K_{Ag}[Ag]} + 0.058 \log K_c + 0.058 \log \frac{\left[[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}\right]}{[NH_3]^2}$$

Le potentiel normal de l'argent étant égal à 0.80 volt

$$E_c = 0.80 + 0.058 \log K_c + 0.058 \log \frac{\left[[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}\right]}{[NH_3]^2}$$

b) *Potentiel de la solution de complexe déterminé au moyen d'une électrode de platine platiné*

La particule joue le rôle de base et on la considère comme telle. Tous les complexes du tableau répondent à cette condition et donnent par conséquent un potentiel d'acidité. En effet les particules SCN', F', NH_3, CN' sont des bases selon la définition de BRÖNSTED.

Reprenons l'équation de dissociation de notre complexe

$$A \rightleftharpoons B^{+n} + m\, p \qquad \frac{[B^{+n}]\, [p]^m}{[A]} = K_c \tag{1}$$

La particule étant une base, il y a équilibre avec l'ion hydronium (on pourrait aussi procéder comme il a été fait aux pages 292 et 293)

$$p + H_3O^{\cdot} \rightleftharpoons Hp + H_2O \qquad \frac{[H_3O^{\cdot}]\, [p]}{[Hp]} = K_a \tag{2}$$

K_a est la constante du couple acide-base (en solution aqueuse). En outre il faut considérer les équilibres:

$$H_3O^{\cdot} \rightleftharpoons H_2O + H^{\cdot} \qquad \frac{[H_2O] \cdot [H^{\cdot}]}{[H_3O^{\cdot}]} = K \tag{3}$$

et

$$H^{\cdot} + e \rightleftharpoons {}^1/_2\, H_2 \qquad \frac{[H^{\cdot}] \cdot [e]}{[\sqrt{H_2}]} = K_1 \qquad (4)$$

Partant des équations (3) et (4) en éliminant $[H^{\cdot}]$ on obtient:

$$[e] = \frac{K_1\,[\sqrt{H_2}]\,[H_2O]}{K\,[H_3O^{\cdot}]} \text{ or, } \frac{K}{K_1[\sqrt{H_2}]\,[H_2O]} = 1 \text{ et } [e] = \frac{1}{[H_3O^{\cdot}]} \text{ (v. page 292)}$$

Dans cette dernière équation, remplaçons maintenant $[H_3O^{\cdot}]$ par sa valeur tirée de (2)

$$[e] = \frac{[p]}{K_a \cdot [Hp]}$$

De (1) nous avons que:

$$[p] = \sqrt[m]{\frac{K_c\,[A]}{[B^{+n}]}}$$

Et en éliminant p entre les deux dernières équations, on obtient:

$$[e] = \frac{\sqrt[m]{K_c}\,\sqrt[m]{[A]}}{K_a\,[Hp]\,\sqrt[m]{[B^{+n}]}}$$

On introduit cette valeur dans l'équation (I) et on arrive à l'expression du potentiel de notre solution

$$E_{ac} = 0.058 \log \frac{[Hp]\,K_a}{\sqrt[m]{K_c}} + \frac{0.058}{m} \log \frac{[B^{+n}]}{[A]}$$

Exemple: Reprenons une solution du cation complexe ammino-argent, mais au lieu de déterminer, comme au paragraphe précédent, le potentiel d'oxydo-réduction, recherchons en le potentiel d'acidité: Dans ce but, nous appliquons la formule précédente:

$$E_{ac} = 0.058 \log \frac{[NH_4^{\cdot}] \cdot K_a}{\sqrt[m]{K_c}}, + 0.058 \log \frac{[Ag^{\cdot}]}{[[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}]}$$

La valeur de K_a est de $10^{-9,2}$.

Nous avons, par cette méthode, déterminé expérimentalement la valeur de K_c (au moyen de l'électrode de verre).

CONCLUSION

La connaissance des potentiels des solutions d'acide-base, d'oxydo-réduction et de complexes, rend de très grands services en chimie analytique, car elle permet de calculer certaines constantes (produit de solubilité, constante de dissociation, constante de complexion) et de suivre l'évolution des réactions. Elle rend possible une mise au point rapide de nouvelles méthodes d'analyses et la détermination précise des meilleurs conditions dans lesquelles elles peuvent s'effectuer.

Le plus souvent, il est possible, en partant de l'équation de NERNST, telle que nous l'avons donnée à la page 290, d'établir l'équation ou les équations du potentiel de la solution aqueuse. En fin de compte c'est évidemment toujours un phénomène d'oxydo-réduction qui se manifeste. On peut néanmoins considérer la solution:

Soit au point de vue du p_H, dans ce cas la détermination du potentiel se fera au moyen de l'électrode à hydrogène ou toute autre électrode de mesure du p_H. L'équilibre au contact de l'électrode est: $H^{\cdot} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$.

Soit du point de vue du système rédox. On fait alors la mesure avec une électrode de platine si l'on a dans la solution deux ions d'un même métal, à des charges différentes ($M^n + m\,e \rightleftharpoons M^{n-m}$) et avec une électrode de même nature que l'ion en solution si cette dernière ne renferme le métal que sous une seule sorte d'ion. ($M^n + n\,e \rightleftharpoons M$).

Une même solution d'un complexe peut donner divers potentiels selon l'électrode utilisée. C'est le cas en particulier pour certains complexes ($[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$, $[FeF_6]'''$, · · · ·.)

Nous n'avons pas pris les formules générales, tant pour les systèmes rédox que nous avons étudiés, que pour les complexes (ceci pour éviter un développement trop long). Nous pensons néanmoins que dans la plupart des cas, en établissant les diverses réactions réversibles et en cherchant en particulier celle qui fait apparaître l'électron, il est possible d'établir la formule du potentiel correspondant.

RÉSUMÉ

Les potentiels d'acidité, d'oxydo-réduction ainsi que celui des solutions de complexes ont été établis en partant de la formule fondamentale de NERNST dans laquelle figure la concentration de l'électron.

SUMMARY

The potentials of acidity, of oxidation-reduction and of solutions of complexes have been established from the fundamental formula of NERNST, in which the electron concentration is involved.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Aziditätspotential, Oxydations-Reduktionspotential und auch das Potential von Lösungen von Komplexen werden aus der Grundformel von NERNST, in der die Konzentration des Elektrons auftritt, erhalten.

Reçu le 10 avril 1948

ÉTUDE CRITIQUE DES RÉACTIONS DES CATIONS

I. NICKEL

par

SIMONNE PELTIER, THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Ces études entrent dans le cadre des travaux de l'Union internationale de Chimie, section des réactifs nouveaux. Elles se rapportent aux réactions publiées du 1er janvier 1937 au 1er janvier 1947 et doivent servir à constituer le quatrième Rapport de cette section.

Disons tout de suite que, dans le cas du *nickel*, nous n'avons trouvé aucune réaction supplantant celles qui ont été choisies dans le deuxième Rapport[1] et dans l'étude critique précédente de WENGER, DUCKERT ET BUSSET[2]. Nous nous bornerons donc à diverses remarques découlant de nos essais.

OXIMES

La cyclohexanedione-dioxime-1,2 ou nioxime (deuxième Rapport, p. 161) [Ni, 35] a fait l'objet d'une étude approfondie de W. C. JOHNSON ET M. SIMMONS[3]. Ce réactif s'impose sur les autres oximes; il est maintenant commercial; il se dissout un peu dans l'eau, permet d'opérer en milieu plus acide que la diméthylglyoxime (p_H: 3,4) et la limite de dilution atteint $5 \cdot 10^{-9}$. Nous en recommandons l'emploi. L'interférence due au bismuth et au fer (III) est levée en présence de tartrates et celle du cuivre, en milieu ammoniacal. Le cobalt donne une coloration brune et précipite avec le nickel, en milieu acide; la séparation peut être effectuée en solution ammoniacale de chlorure d'ammonium. Le palladium donne la même réaction que le nickel.

La β-oxime de l'isatine, en solution alcoolique à 1% [Ni, 62] donne une coloration jaune vert préconisée par V. HOVORKA ET V. SÝKORA[4] et qui est loin d'être sélective. Gênent principalement le cobalt, le fer, l'uranium, l'argent et le plomb. Il en est de même pour la dioxime de l'acide chromotropique [Ni, 61] présentée par A. STEIGMAN[5] et dont la belle coloration violette fournie avec le nickel est gênée par le cuivre, le cobalt et le palladium. La réaction microchimique avec la salicylaldoxime [Ni, 50] (premier Rapport, p. 220) a été reprise par A. MARTINI[6]. Elle permet de déceler 0.1 γ de nickel, mais elle est troublée par les ions précé-

Bibliographie p. 305.

dents. Ses dérivés chloré et nitré ne présentent pas d'avantages marqués (N. H. Furman, J. F. Flagg[7]). L'oxalènediamidoxime ou Niccolox [Ni, 30] (premier Rapport, p. 217) a été de nouveau étudiée par Kuráš[8]; nous ne lui trouvons pas de supériorité sur la diméthylglyoxime, mais on peut la conseiller pour le dosage gravimétrique du nickel, de même que l'oxime de la p-toluamide (Kuráš)[11] [Ni, 63]. Nous sommes redevables du tirage à part et du réactif à notre collègue, M. le Professeur A. Okač.

La diméthylglyoxime (premier Rapport, p. 216; deuxième Rapport, p. 162) nous a donné la même sensibilité sur plaquette et sur papier, soit 0.12 γ dans une goutte de 0.050 ml ou une limite de détection de 1/400000. L'expérience de flottation signalée par I. M. Korenman et V. V. Dudnik[9] nous paraît intéressante comme expérience de cours, mais elle ne nous a pas permis d'améliorer la limite précédente. Nous rappelons que pour l'exécuter, on verse, dans un microtube, une goutte de l'essai, une goutte de la solution alcoolique et ammoniacale de diméthylglyoxime, puis, une goutte d'éther (ou de tétrachlorure de carbone); un anneau rose, encore visible pour 0.19 γ dans une goutte de 0.050 ml, apparaît à la limite de séparation des deux couches.

L'expérience de P. Süe[10] nous semble également intéressante pour les démonstrations; elle consiste à rassembler, dans le sulfate de baryum fraîchement précipité, la coloration rose assez vive du complexe interne nickel-diméthylglyoxime. Sur plaquette, la méthode n'a pas d'avantage marqué. En microtube, on peut déceler 1.02 γ de nickel dans 3.5 ml de liquide.

DÉRIVÉS DES PHÉNOLS

Le p-aminophénol (chlorhydrate) dissous dans l'eau [Ni, 71] a retenu notre attention, car nous avons reculé la limite donnée par les auteurs (E. A. Kocsis, G. Feuer, T. Horvath, E. Kováčs, L. Molnar)[12]. En exposant aux vapeurs d'ammoniaque, le papier contenant la goutte de l'essai et celle du réactif, on voit apparaître, après 10 minutes, une tache bleu ardoise entourée d'un anneau saumon. Suivant l'observateur, la limite de sensibilité est comprise entre 0.015 γ et 0.0075 γ par goutte de 0.050 ml, mais nous n'avons pas réussi à lever, par les procédés connus, l'interférence produite par le cobalt et le cuivre. Rappelons que le réactif est sélectionné par le deuxième Rapport (p. 3) pour la recherche de l'argent.

L'acide picrique [Ni, 10] en solution saturée (premier Rapport, p. 214) a donné lieu à une nouvelle étude par A. F. Orlenko et N. G. Fessenko[13]. Les cristaux vert clair ne sont pas caractéristiques; la réaction est peu sensible (7.2 γ; D : 1/140) et le réactif n'est pas du tout sélectif comme l'on sait.

La réaction indiquée par G. Sachs[14] [Ni, 66] avec la phénolphtaléine en solution alcoolique à 1%, ne se prête guère, selon nous, à une réaction à la touche; elle est d'une technique délicate. Le plomb, le cadmium, le cobalt, le manganèse, le zinc, le magnésium, donnent, comme le nickel, une coloration rouge. La réaction pourrait, à la rigueur, servir à distinguer le nickel du cuivre, de l'aluminium, du fer et du chrome.

DÉRIVÉS DES AMINES

L'hélianthine ou orangé-III [Ni, 56] a été proposée de nouveau (premier Rapport, p. 221) par E. POZZI-ESCOT[15], par M. D. GRIMES, J. M. BOND, A. C. SHEAD[16] comme réactif microchimique. En fait, les cristaux hexagonaux dus au nickel sont extrêmement rares et ne se distinguent pas bien d'un amoncellement de fins cristaux; de plus, le réactif n'est pas sélectif.

La réaction signalée par I. A. UPDIKE, J. T. ASHWORTH Jr, B. M. KEYES[17] à l'aide du dibromo-anilino-2 benzanthrone sulfonate de sodium [Ni, 72] n'a pas lieu avec le nickel qui ne change pas la teinte jaune de la solution du réactif. Nous sommes redevables du tirage à part et du composé ci-dessus, à notre collègue, M. le Professeur YOE de l'Université de Charlottesville (Va).

En appliquant la technique ancienne de CURTIUS ET DEDICHEN[18], on réalise la préparation de la carbohydrazimine [Ni, 58] étudiée par DEDICHEN[19] en milieu ammoniacal. La limite de dilution atteint 3.10^{-6}, mais le corps envisagé réagit de même sur presque tous les cations.

La phénylthiosemicarbazide [Ni, 70] expérimentée par T. NAITO ET M. SUZUKI[20] nous montre une faible sensibilité: 9.8 γ dans une goutte de 0.050 ml. De plus, la coloration vert sombre obtenue est présentée aussi par le cobalt, le cuivre et le platine.

L'acridine [Ni, 22] en présence de thiocyanates et de vaseline donne, au microscope, suivant MARTINI[21] des prismes bleu vert; la réaction n'est pas sélective; gênent, en particulier: le cuivre, le fer, l'uranium, l'or et les métaux de la mine du platine.

Une controverse s'est élevée entre SHAPIRO[22] et SHEINTSIS[23] sur le fait de savoir si la dipicrylamine (Aurantia) [Ni, 57] réagissait ou non avec le nickel. A notre avis, il n'y a pas de réaction et encore moins de changement de la coloration jaune du réactif.

La semicarbazone de l'isonitramino-8 menthone [Ni, 60] étudiée par M. BRAMBILLA[24], le dithiocarbamate de cyclohexyléthylamine [Ni, 64] ou Vulcacit 774 ou dimine par Mme HERRMANN-GURFINKEL[15] sont des réactifs trop peu sélectifs. Quant à la réaction avec le chlorure de S-benzyl-thiuronium [Ni, 80] due à STEIGMAN[26] sur des morceaux de gélatine acétylée, elle ne nous paraît pas décrite avec assez de précision pour pouvoir être commodément reproduite.

COMPLEXES MINÉRAUX

V. ARREGUINE[27] signale que le nitrite de sodium [Ni, 65] ajouté à la solution des ions $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ donne un composé rouge. Celui-ci a été isolé dans la thèse

Bibliographie p. 305.

de l'un de nous[28] et possède la formule $(NO_2)_2Ni.4\ NH_3$. Il est extrêmement hydrolysable et ne peut servir comme réactif à la touche. De leur côté, A. MARTINI ET L. S. RIZZA[29] ont reconsidéré la question des nickelonitrites alcalino-terreux-alcalins du type $[Ni(NO_2)_6]\ [Ba(H_2O)_3]K_2$. Cette réaction, quoique très belle, permettant de déceler moins de 0.1 γ de nickel, sous forme de cristaux cubiques, avait déjà été écartée par le deuxième Rapport.

Le molybdate d'anilinium préconisé par E. POZZI-ESCOT[30] ne nous semble pas présenter d'avantages marqués sur le molybdate d'ammonium [Ni, 4], lui-même peu sensible.

Le deuxième Rapport a écarté également une réaction très sensible mais peu sélective, produite par le tétracyanato-mercurate de potassium [Ni, 20] (premier Rapport, p. 215) et par le tétrasélénocyanato-mercurate [Ni, 18] et étudiée par I. M. KORENMAN[31], D. GRAMACHO[32], T. A. THOMSON[33]. Le cuivre et le cobalt donnent des cristaux identiques à ceux du nickel.

PROCÉDÉS DIVERS

Les méthodes d'empreintes, avec ou sans courant, sur papier gélatiné, emploient des réactifs connus (M. S. HUNTER, J. R. CHURCHILL, R. B. MEARS[34] et S. A. YUSHKO[35]). La diméthylglyoxime peut servir dans presque tous les cas, avec les alliages et les minéraux. Une expérience réalisée avec un échantillon de garniérite donne un résultat positif au bout de 5 minutes, avec le courant d'une lampe de poche.

La distinction du nickel sur une colonne d'alumine pour chromatographie, grâce à l'anneau violet fourni par l'acide rubéanique [Ni, 94] est excellente et permet la recherche de 0.04 γ de nickel (G. M. SCHWAB, A. N. GHOSH)[36]. En raison de la durée de la manipulation, il ne faut pas considérer cette belle expérience comme un test confirmatoire pour le métal; nous avons des procédés plus rapides sur papier et sur plaquette. Par contre, s'il s'agit d'identifier le nickel avec une dizaine d'autres cations mélangés, il est loisible de sortir la colonne du tube (de 4 mm de diamètre), de la couper avec une lame de rasoir et d'identifier les différents tronçons. Nous préférons, pour notre compte, utiliser le talc à la place d'alumine pour la confection de la colonne, ce qui permet de travailler avec une liqueur à réaction acide. Cependant, ces procédés de séparation préalable, sortent du domaine d'études que s'est assigné la Commission jusqu'ici.

SERGEEV[37] a proposé de distinguer le nickel et le cobalt [Ni, 93] en dirigeant le dard du chalumeau sur un morceau de craie blanche, naturelle, dans une cavité duquel on a logé un petit cristal d'iodure de potassium et une goutte de l'essai. Nous préférons chauffer la craie avec modération dans un brûleur Bunsen. La présence de nickel se traduit par un enduit gris violacé et celle du cobalt par un enduit vert émeraude. La limite de sensibilité pour le premier est 5 γ. Quand les deux ions sont mélangés, l'anneau vert du cobalt se distingue bien de la tache sombre du nickel, surtout si on laisse diffuser le liquide pendant 3 minutes avant de chauffer.

Enfin, GOTO[38] a remarqué qu'en solution ammoniacale, les sels de nickel suppriment la fluorescence bleue habituelle de l'acide salicylique en lumière ultraviolette [Ni, 95]. La réaction est spécifique parmi les composés minéraux ; par contre, elle n'est pas du tout sensible. Il faut au moins 600 γ de nickel métal pour supprimer le phénomène, en lumière de Wood, chez 8 gouttes de 0.050 ml de la solution saturée d'acide salicylique dans l'éthanol à 50%. La réaction est donc sans intérêt, car, à une telle concentration, un chimiste n'a plus besoin de réactif pour distinguer un sel de nickel.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont expérimenté les réactions à la touche proposées pour le cation *nickel* entre 1937 et 1947. Après examen critique, ils recommandent, pour cet ion, de s'en tenir aux prescriptions du deuxième Rapport rédigé par MM. WENGER ET DUCKERT, en particulier, d'adopter l'usage de la dioxime de la cyclohexanedione 1, 2, connue commercialement sous le nom de nioxime.

SUMMARY

The authors have tried out the spot tests suggested for the cation *nickel* between 1937 and 1947. After a critical examination they recommend following the details of the second Report as drawn up by WENGER AND DUCKERT, in particular the use of the dioxime of 1:2-cyclohexanedione, known commercially under the name nioxime.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten die Tüpfelreaktionen, die für das Kation *Nickel* zwischen 1937 1947 vorgeschlagen wurden. Nach kritischer Untersuchung empfehlen sie, sich bei diesem Ion an die Vorschriften des von WENGER UND DUCKERT redigierten "Second Report" zu halten, und insbesondere den Gebrauch von 1,2-Zyklohexandiondioxim, das unter dem Namen Nioxim im Handel ist, anzunehmen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Deuxième Rapport* (Rédaction P. WENGER, R. DUCKERT), Wepf et Cie, Bâle 1945; English edition, Elsevier Publ. Co., New York–Amsterdam 1948.

[2] P.WENGER, R. DUCKERT, M. L. BUSSET, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1941) 889.

[3] W. C. JOHNSON, M. SIMMONS, *Analyst*, 71 (1946) 554.

[4] V. HOVORKA, V. SÝKORA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 10 (1938) 83.

[5] A. STEIGMAN, *J. Soc. Chem. Ind.* (1943) 62.

[6] A. MARTINI, *Pub. inst. investigaciones microquim. Univ. nacl. litoral.*, 4 (1940) 69; C. A. 36 (1942) 1258.

[7] N. H. FURMAN, J. F. FLAGG, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 12 (1940) 738.

[8] M. KURÁŠ, *Mikrochemie*, 32 (1944) 192.

[9] I. M. KORENMAN, V. V. DUDNIK, *J. applied Chem.* (*U.S.S.R.*,) 12 (1939) 1742.

[10] P. SÜE, *Ann. Chim. anal.*, 28 (1946) 26.

[11] M. KURÁŠ, *Chem. Obzor.*, 16 (1941) 72; C. B. I (1942) 2244.

[12] E. A. KOCSIS, G. FEUER, T. HORVATH, E. KOVÁČS, L. MOLNAR, *Mikrochemie*, 29 (1941) 166.

[13] A. F. Orlenko, N. G. Fessenko, *Z. anal. Chem.*, 107 (1936) 411.

[14] G. Sachs, *J. am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3514.

[15] E. Pozzi-Escot, *Anales quim. labs invest. cient. e ind*, (Pérou) (1943) 33; C. A. 38 (1944) 1443.

[16] M. D. Grimes, J. M. Bond, A. C. Shead, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, 20 (1940) 111; C. A. 35 (1941) 1287.

[17] I. A. Updike, J. T. Ashworth, Jr, B. M. Keyes, *Virginia J. Sci.*, 1 (1940) 131; C. A. 35 (1941) 999.

[18] Th. Curtius, G. Dedichen, *J. prakt. Chem.*, 50 (1894) 253.

[19] G. Dedichen, *Avhandl. Norske Videnskap. Akad. Oslo*, 5 (1936) 1; C. A. 31 (1937) 4985.

[20] T. Naito, M. M. Suzuki, *J. Soc. Pharm. Japan*, 56 (1936) 807; C. A. 33 (1939) 71.

[21] A. Martini, *Pub. inst. investigaciones microquim. Univ. nacl. litoral.*, 4 (1940) 75; C. A. 36 (1942) 367.

[22] M. Y. Shapiro, C. A., 37 (1943) 3007.

[23] O. G. Sheintsis, *Zavodskaya Lab.*, 8 (1939) 1198.

[24] M. Brambilla, *Ann. chim. applicata*, 29 (1939) 513.

[25] M. Hermann-Gurfinkel, *Bull. soc. chim. Belg.*, 48 (1939) 94.

[26] A. Steigman, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65 (1946) 233.

[27] V. Arreguine, *Rev. univ. nacl. Cordoba (Argentina)*, 31 (1944) 1699; C. A. 39 (1945) 3221.

[28] Cl. Duval, *Thèse*, Paris 1927.

[29] A. Martini, L. S. Rizza, *Anales asoc. quim. Argentina*, 31 (1943) 83; C. A. 38 (1944) 528, 5163.

[30] E. Pozzi-Escot, *Anales quim. labs. invest. cient. e ind (Pérou)* (1943) 9; C. A. (1944) 1445.

[31] I. M. Korenman, *Zavodskaya, Lab.*, 7 (1938) 428.

[32] D. Gramacho, *Rev. bras. quim*, 15 (1943) 269.

[33] T. A. Thomson, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 280.

[34] M. S. Hunter, J. R. Churchill, R. B. Mears, *Metal Progress*, 42 (1942) 1070; C. A., 37 (1943) 573.

[35] S. A. Yushko, *Bull. acad. sci. U.S.S.R.*, No. 3 (1939) 137; C. A. 36 (1942) 1267.

[36] G. M. Schwab, A. N. Ghosh, *Ang. Chem.*, 53 (1940) 39.

[37] A. P. Sergeev, *Farm. Zhur.*, 1 (1937) 56; C. A. 32 (1938) 2865.

[38] H. Goto, *Science Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 204; C. A. 35 (1941) 1722.

Reçu le 2 avril 1948

ÉTUDE CRITIQUE DES RÉACTIONS DES CATIONS

II. COBALT*

par

MME RAYMONDE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

1. ESSAIS AU MICROSCOPE

Nous proposons de nous en tenir à la réaction au mercurithiocyanate de zinc [Co, 19] sélectionnée par le deuxième Rapport[1], par P. WENGER, R. DUCKERT, M. L. BUSSET[2] et étudiée de nouveau par T. A. THOMSON[3] et par D. GRAMACHO[4]. Elle est vraiment sensible et spécifique. Nous rejetons comme présentant un intérêt moindre:

Co, 76 tables ou arborescences bleues fournies par le mélange spartéine-thiocyanate d'ammonium (A. MARTINI)[5];

Co, 7 étoiles oranges données par le jaune de Martius (A. MARTINI)[6];

Co, 6 tables prismatiques dues au mélange coramine-thiocyanate de potassium (A. MARTINI)[7];

Co, 52 réactions par des amines diverses: quinoléine, pyridine, acridine, en présence de thiocyanate de potassium (A. MARTINI)[8], (A. LANGER)[9];

Co, 30 cristaux fournis par l'hélianthine (L. E. POZZI-ESCOT)[10], (M. D. GRIMES, J. M. BOND, A. C. SHEAD)[11], réaction déjà écartée par le deuxième Rapport et par WENGER, DUCKERT, BUSSET[2];

Co, 16 nitrites complexes de A. MARTINI et L. S. RIZZA[12], ensemble de réactions déjà rejetées par les mêmes auteurs critiques.

2. ESSAIS SUR GODET

Nous n'avons pas pu reproduire une réaction de B. NILLSEN ET N. PAULSEN[13] avec la diméthylglyoxime, l'eau oxygénée et un polysulfure [Co, 106], annoncée comme très sensible et spécifique. Même avec le foie de soufre, nous né réalisons qu'une coloration rouge et non bleue. SCHEINTSIS[14] signale aussi un précipité jaune avec la dipicrylamine (Aurantia) [Co, 24], en désaccord avec Shapiro (Voir

---

* Pour I, voir *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 301.

Bibliographie p. 310.

l'article Nickel). Nous n'avons pas pu reproduire non plus la réaction, qui, de toute façon, ne serait pas sélective.

Nous écartons, par manque de sensibilité et surtout de sélectivité:

Co, 73 la réaction bien connue du biuret, par B. M. KOSOLAPOV[15], valable aussi pour le cuivre et le nickel;
Co, 99 la semicarbazone de l'isonitramino-8 menthone (M. BRAMBILLA)[16] présentée, d'ailleurs, sans grand succès, à peu près pour tous les cations;
Co, 74 la S-dicarbamido-thiourée, par T. BECKETT ET G. M. DYSON[17];
Co, 75 la monoxime de la phénanthrène-quinone, par W. CIUSA[18];
Co, 94 la dioxime de l'acide chromotropique, par A. STEIGMAN[19], troublée aussi par le cuivre et le nickel;
Co, 98 la phénolphtaléine par G. SACHS[20]; nous avons parlé de cette réaction trop délicate à propos du nickel;
Co, 73 le mercapto-2 benzimidazole, par A. STEIGMAN[19];
Co, 77 la phényl-thio-semicarbazide, par T. NAITO ET M. SUZUKI[21];
Co, 95 la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone, par J. V. DUBSKY ET N. WINTROVA[22];
Co, 96 la diéthanolamine, par L. E. POZZI-ESCOT[23];
Co, 106 la diméthylglyoxime, en présence de stannite de sodium, par L. ROSSI ET R. G. CORONATO[24];
Co, 79 l'acide chlorhydrique seul (premier Rapport, p. 206) suivant KORENMAN ET ASHBEL[26], ou, en présence de ferrocyanure de potassium [Co, 84] par L. ROSSI[25]. Nous rejetons également les colorations bleues fournies par le chlorure cobalteux et divers chlorures comme celui d'ammonium [Co, 78] (KORENMAN ET ASHBEL)[26]; toutes ces colorations bleues sont détruites par l'eau.

Par contre, nous sommes d'avis de conserver la formation du précipité rouge avec l'acide nitroso-2 naphtol-1 sulfonique [Co, 97] (deuxième Rapport, page 159), suivant SARVER[27] et la coloration bleue (Réaction DE VOGEL) due aux thiocyanates alcalins en présence d'alcool amylique [Co, 81] (deuxième Rapport, p. 160); Bibliographie[28, 29, 30], ainsi que la réaction bien connue avec l'α-nitroso β-naphtol ou le β-nitroso α-naphtol [Co, 27, 33] (deuxième Rapport, p. 157), Bibliographie[31, 32]. Remarquons toutefois que l'*α-nitro* β-naphtol pur ne précipite pas le cobalt (C. MAYR, W. PRODINGER)[33].

La réaction de coloration bleue donnée avec le cyanate de potassium [Co, 88] (deuxième Rapport, p. 159) a été reprise par L. ROSSI[25]. Nous proposons, cependant, suivant les principes qui nous guident dans l'établissement de ces rapports, de remplaçer le cyanate par un thiosulfate solide [Co, 91] (H. CARON ET D. RAQUET)[34], (I. M. KORENMAN, E. M. ASHBEL)[26], réaction dont nous avons reculé la limite de sensibilité.

Co^{+2}, 91.

Bibliographie p. 310.

Thiosulfate de sodium $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$.

Bibliographie: 34, 26.

Mécanisme de la réaction. Il se forme un cobalto-thiosulfate dont la structure exacte est à l'étude (R. DUVAL ET C. DUVAL).

Technique de la recherche. Sur godet ou sur papier.

On introduit la goutte de la solution à analyser, puis, un grand excès de petits cristaux de thiosulfate de sodium. En présence de cobalt, ceux-ci se colorent en bleu. Sur papier, on observe un liseré bleu autour de l'amas de cristaux. Le corps formé n'est pas soluble dans l'alcool amylique. A la limite, la durée d'apparition peut être 15 à 20 minutes.

Sensibilité et spécificité D: $1.8 \cdot 10^{-5}$.

Sur plaquette ou sur papier, on décèle 0.98 γ de cobalt dans une goutte de 0.053 ml. Le cuivre forme un complexe incolor eavec le réactif. Les solutions de fer (III) pâlissent en présence de thiosulfate, mais celles d'uranium (VI) deviennent plus foncées. Le nickel ne gêne pas dans la proportion de 100/1; il en est de même avec Al, Mn, Zn, Gl, Cr^{+6}, Th, Ce et Ti. Les substances comme Ag, Bi qui donnent des précipités noirs, à la longue, avec les thiosulfates, troublent plus ou moins.

Réactif: Thiosulfate de sodium cristallisé.

3. PROCÉDÉS DIVERS

Les méthodes d'empreintes et d'électrographie utilisent des réactifs déjà sélectionnés [35, 36, 37]. La recherche au chalumeau, en présence d'iodure de potassium [Co, 136] par A. P. SERGEEV[38], dont nous avons déjà parlé à l'article nickel, permet de distinguer 4.90 γ de cobalt dans une goutte de 0.050 ml. Enfin, en lumière de Wood, nous avons examiné les réactions de fluorescence avec le luminol (A. STEIGMAN)[39] qui n'est pas sélective, avec la rhodamine B et la cochenille (H. GOTO)[40]. Dans ces deux derniers cas, la teinte obtenue ne se distingue pas nettement de la fluorescence propre du support.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont examiné d'une façon critique, les réactions proposées pour le *cobalt* entre 1937 et 1947. Ils proposent de s'en tenir aux conclusions du deuxième Rapport (Rédaction WENGER ET DUCKERT). Toutefois, la réaction avec le cyanate de potassium pourrait être remplacée par l'essai, presque similaire, avec le thiosulfate de sodium, réactif plus accessible; l'essai n'est pas troublé par la présence du cuivre, du fer et du nickel.

SUMMARY

The authors have critically examined the reactions proposed for *cobalt* between 1937 and 1947. Their findings are in agreement with the conclusions of the second Report (WENGER AND DUCKERT). However, the reaction with potassium cyanate can be replaced by the closely similar test, using sodium thiosulphate, a more accessible reagent; there is no interference from copper, iron and nickel.

Bibliographie p. 310.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten kritisch die für *Kobalt* zwischen 1937 und 1947 vorgeschlagenen Reaktionen. Sie schlagen vor, sich an die Schlussfolgerungen des "Second Report" (Redaktion Wenger und Duckert) zu halten. Die Reaktion mit Kaliumcyanat könnte aber durch die beinahe gleich Probe mit Natriumthiosulfat ersetzt werden, da dies ein besser zugängliches Reagens ist; die Probe wird durch die Anwesenheit von Kupfer, Eisen und Nickel nicht gestört.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Deuxième Rapport* (Rédaction P. Wenger, R. Duckert), Wepf et Cie, Bâle 1945; English edition, Elsevier Publ. Co., New York–Amsterdam 1948.
[2] P. Wenger, R. Duckert, M. L. Busset, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1941) 657.
[3] T. A. Thomson, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 280.
[4] D. Gramacho, *Rev. brasil. quim.*, 15 (1943) 269; C. A., 37 (1943) 5993.
[5] A. Martini, *Anales asoc. quim. Argentina*, 24 (1936) 168.
[6] A. Martini, *Pub. inst. investigaciones microquim. Univ. nacl. litoral.*, 2 (1939) 69. Voir C. A., 32 (1938) 7237.
[7] A. Martini, *ibid.*, 4 (1940) 63; C. A. 36 (1942) 1264.
[8] A. Martini, *ibid.*, 4 (1940) 69; C. A. 36 (1942) 1258.
[9] A. Langer, *Mikrochemie*, 25 (1938) 71.
[10] L. E. Pozzi-Escot, *Anales quim. labs. invest. cient. e ind* (*Pérou*) (1943) 33.
[11] M. D. Grimes, J. M. Bond, A. C. Shead, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, 20 (1940) 111; C. A. 35 (1941) 1287.
[12] A. Martini, L. S. Rizza, *Anales asoc. quim. Argentina*, 31 (1943) 83.
[13] B. Nillsen, N. Paulsen, *Tids. Kjemi Bergvesen*, 20 (1940) 52; C. A., 34 (1940) 6895.
[14] O. G. Sheintsis, *Zavodskaya Lab.*, 8 (1939) 1198.
[15] B. M. Kosolapov, *J. applied Chem. U.S.S.R.*, 13 (1940) 314.
[16] M. Brambilla, *Ann. Chim. applic.*, 29 (1939) 513.
[17] T. Beckett, G. M. Dyson, *J. chem. Soc.* (1937) 1358.
[18] W. Ciusa, *Gazz. Chim. ital.*, 66 (1936) 591.
[19] A. Steigman, *J. Soc. chem. Ind.*, 62 (1943) 42.
[20] G. Sachs, *J. am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3514.
[21] T. Naito, M. Suzuki, *J. Soc. Pharm. Japan*, 56 (1936) 807.
[22] J. V. Dubsky, N. Wintrova, *Collection Czech. Chem. Comm.*, 11 (1939) 526; C. A., 35 (1941) 2446.
[23] L. E. Pozzi-Escot, *Rev. cienc.* (*Pérou*), 39 (1937) 31.
[24] L. Rossi, R. G. Coronato, *Rev. asoc. bioquim. Argentina*, 7 (1941) 11.
[25] L. Rossi, *ibid*, 9 (1943) 11.
[26] I. M. Korenman, E. M. Ashbel, *Zavodskaya Lab.*, 10 (1941) 493.
[27] L. A. Sarver, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 10 (1938) 378.
[28] H. Caron, D. Raquet, *Ann. Chim. anal.*, 28 (1946) 143.
[29] L. Rossi, C. A. Lanaro, I. Lusin, *Rev. asoc. bioquim. Argentina*, 3 (1938) 5.
[30] I. F. P. Dwyer, *Australian. Chem. Inst. J. and Proc.*, 3 (1936) 239, 277.
[31] H. Nukata, *J. Chem. Soc. Japan*, 65 (1944) 10; C. A. 41 (1947) 4729.
[32] B. N. Cacciapnoti, F. Ferla, *Ann. Chim. applic.*, 29 (1939) 166.
[33] C. Mayr, W. Prodinger, *Z. anal. Chem.*, 117 (1939) 334.
[34] H. Caron, D. Raquet, *Ann. Chim. anal.*, 28 (1946) 96.
[35] G. Gutzeit, *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Techn. Publ.* No. 1457 (1942); C. A., 36 (1942) 4047.
[36] M. S. Hunter, J. R. Churchill, R. B. Mears, *Metal Progress*, 42 (1942) 1070.
[37] S. A. Yushko, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 3 (1939) 137.
[38] A. P. Sergeev, *Farm. Zhur.*, 1 (1937) 56.
[39] A. Steigman, *Chemistry and Industry* (1941) 889.
[40] H. Goto, *Sci. Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 287.

Reçu le 2 avril 1948

ÉTUDE CRITIQUE DES RÉACTIONS DES CATIONS

III. RHÉNIUM*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Le gros problème dans la recherche du rhénium est toujours le masquage du molybdène. L'acide tartrique reste l'agent le plus convenable dans le cas de la recherche par la méthode de POLUEKTOV[1] à l'aide du chlorure d'étain-(II) et du tellurate de sodium. Cette excellente réaction a déjà été recommandée par le deuxième Rapport[2] [Re, 21] et dans le mémoire critique de WENGER ET DUCKERT[3]. Il faut, pour l'instant, s'en tenir à ce procédé.

La réaction au thiocyanate de potassium, en présence de chlorure d'étain-(II) [Re, 24], rejetée par le deuxième Rapport est signalée de nouveau par L. C. HURD ET B. J. BABLER[4] et par ANISIMOV[5]. Ce dernier propose de détruire la coloration jaune orangé due au molybdène par le chlorure d'hydroxylammonium. Ceci me semble difficile à réaliser s'il y a un grand excès de molybdène. L'élimination de ce dernier par l'éthylxanthate de potassium, suivant L. C. HURD[6], est également imparfaite . . .

Le dimercapto-(3, 4) toluène ou dithiol [Re, 31] signalé par C. C. MILLER[7], en solution à 1% dans la soude normale donne une coloration verte avec Re^{+7}, décomposée par le thiocyanate de potassium, en donnant du brun; la coloration identique du molybdène ne l'est pas. La distinction paraît cependant délicate à établir, à moins d'opérer en microtube, au contact d'acétate de butyle et d'acide chlorhydrique 2 N. Il ne se forme pas cependant deux zones colorées.

W. GEILMANN ET F. W. WRIGGE[8] ont proposé un certain nombre de réactifs permettant, au microscope, la recherche du rhénium, soit à l'état Cl_3Re, soit à l'état $ReCl_4H$. Avec l'acridine, sélectionnée par le Deuxième Rapport, la réaction est plus nette et plus sensible sous la valence 3 que sous la valence 7. Nous préférons, cependant, employer le chlorure de pyridinium, donnant des cristaux rappelant la forme d'une toile d'araignée à 6 branches et qui présente la même limite de perceptibilité (4 γ dans une goutte de 0.020 ml).

---

* Pour II, voir *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 307.

Bibliographie p. 312.

RÉSUMÉ

L'auteur propose de s'en tenir aux conclusions du deuxième Rapport (Rédaction WENGER ET DUCKERT), sauf sur un point: la recherche microchimique avec la pyridine paraît préférable à l'essai avec l'acridine.

SUMMARY

For the reactions proposed for *rhenium*, the author is in agreement with the conclusions of the second Report (WENGER AND DUCKERT) with one exception: the microchemical test with pyridine seems preferable to that using acridine.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser schlägt vor, sich für das Kation *Rhenium* an die Schlussfolgerungen des "Second Report" (Redaktion WENGER UND DUCKERT) zu halten, ausser auf einem Punkt. Die mikrochemische Probe mit Pyridin ist der mit Acridin vorzuziehen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] N. S. POLUEKTOV, *J. applied Chem. U.S.S.R.*, 9 (1936) 371.
[2] *Deuxième Rapport* (Rédaction P. WENGER ET R. DUCKERT) Wepf, Bâle 1945; English edition, Elsevier Publ. Co., New York–Amsterdam, 1948.
[3] P. WENGER, R. DUCKERT, *Helv. Chim. Acta.*, 25 (1942) 599.
[4] L. C. HURD, B. J. BABLER, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*) 8 (1936) 112.
[5] B. S. ANISIMOV, *J. applied Chem. U.S.S.R.*, 17 (1944) 658.
[6] L. C. HURD, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*) 8 (1936) 11.
[7] C. C. MILLER, *J. Chem. Soc.* (1941) 792.
[8] W. GEILMANN, F. W. WRIGGE, *Z. anorg. Chem.*, 231 (1937) 66.

Reçu le 2 avril 1948

ÉTUDE CRITIQUE DES RÉACTIONS DES CATIONS

IV. URANIUM*

par

MLLE THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

La meilleure des réactions parues pour l'uranium, dans cette période décennale, a été sélectionnée dans le deuxième Rapport[1], page 110; c'est l'examen microscopique des cristaux fournis avec l'acide anthranilique, en solution saturée (N. G. FESENKO)[2]. La limite de perceptibilité est de l'ordre de 0.01 γ. L'intérêt de cette réaction réside dans le fait que l'on peut rechercher ainsi l'uranium à côté du cuivre et du fer qui l'accompagnent presque toujours dans ses minerais. Elle est infiniment supérieure à tous points de vue à la recherche à l'aide du quercitron [U, 33] adoptée aussi dans le deuxième Rapport, p. 108 (E. J. KOCSIS)[3] mais impossible à réaliser en présence du fer et du titane. Elle se prête à l'électrographie, le papier réactif étant imbibé d'une goutte d'acide nitrique. La plupart des flavonols donnent ainsi des colorations foncées, brunes ou noires, avec le fer et l'uranium.

Pour la même raison, le tannin [U, 26] déjà rejeté par le deuxième Rapport et par P. WENGER, R. DUCKERT, Y. RUSCONI[4] ne peut venir en considération à cause de son manque de sélectivité, quoiqu'il ait été, de nouveau, proposé par C. F. MILLER[5].

Le cupferron [U, 23] est, de même, un réactif trop général, proposé par P. M. ISAKOV[6] et rejeté par la commission; le fer et le vanadium interfèrent. L'acide *o*-aminobenzène-arsonique, en présence de furfural [U, 32] signalé par V. I. KUZNETSOV ET N. A. VASYUNINA[7] produit une coloration jaune assez sensible, mais la plupart des autres cations interfèrent. La coloration brune fournie par la benzopurpurine [U, 34] découverte par KOCSIS[8] n'est pas sensible (35 γ dans 0.050 ml, sur papier), tandis que l'*o*-arsonophénylazo *p*-crésol [U, 40], par V. I. KUZNETSOV[9] donne des colorations jaunes ou orangées, à peu près avec tous les cations.

Quelques réactions microchimiques [U, 10] permettent la recherche de l'uranium, en présence d'un thiocyanate alcalin et d'une amine: pyridine par MARTINI[10] acridine par A. LANGER[11] et spartéine (espartine) par MARTINI[12]. Nous écartons

---

[*] Pour III, voir *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 311.

Bibliographie p. 315.

les deux premières comme insuffisamment caractéristiques, par contre, nous proposons d'adopter dans le quatrième Rapport, la réaction avec la spartéine que nous détaillons ci-dessous. Cet alcaloïde a été aimablement préparé à notre intention par M. LE Pr. JANOT, de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Signalons enfin deux techniques qui s'écartent un peu de notre programme. Dans l'article Nickel nous avons exprimé notre sentiment au sujet de l'analyse chromatographique [U, 42] par SCHWAB ET GHOSH[15]. C'est surtout un procédé de séparation et il faut bien connaître l'ordre de succession des anneaux dans le cas d'un mélange. La recherche de l'uranium à l'aide d'une perle au fluorure de sodium éclairée en lumière de Wood [U, 41] offre une assez bonne sensibilité mais la coloration jaune citron est rapidement masquée par les ions usuels (H. GOTO)[13], (M. A. NORTHRUP)[14].

RECHERCHE DE L'URANIUM A L'AIDE DU MÉLANGE THIOCYANATE ALCALIN-SPARTÉINE

U^{VI}, 10.

Spartéinium (sulfate de) $C_{15}H_{26}N_2.SO_4H_2.5\,H_2O$.

Bibliographie: 12.

Mécanisme de la réaction. Il est inconnu.

Technique de la recherche.

Sous le microscope.

Sur une lamelle porte-objet, on dépose d'abord la goutte de l'essai, puis la goutte de réactif (ne pas prendre l'ordre inverse). L'examen au microscope doit se faire avant évaporation complète. En présence d'uranium seul (sous forme de nitrate ou d'acétate), on observe de très beaux amas cristallins (un ou deux par goutte) qui se développent en forme d'algues vertes très finement ramifiées et se détachant sur fond jaune.

Sensibilité et spécificité. $D = 1 : 3 \cdot 10^6$.

En présence de fer (III) (qui, lorsqu'il est seul, donne des bâtonnets rouge sombre, disposés en échelles), les cristaux contenant l'uranium s'isolent et, au cours de l'évaporation, ils semblent repousser ceux du métal étranger, laissant une plage libre autour d'eux. Ils sont d'autant plus ramassés sur eux-mêmes que la concentration en fer est plus grande. Pour un rapport U/Fe = 1/100, la recherche de l'uranium est aisée à condition de ne pas prendre plus d'un gamma d'uranium par goutte de 0.03 ml.

Par contre, le cuivre empêche totalement la réaction de se manifester.

Réactif. On prend une solution aqueuse de thiocyanate d'ammonium à 12% et de sulfate de spartéinium à 1.25%; cette solution se conserve limpide pendant 48 heures.

Bibliographie p. 315.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont fait l'examen critique de toutes les réactions à la goutte proposées pour l'*uranium*, pendant la période 1937–47. Ils proposent de garder seulement, en vue de la confection du quatrième Rapport, la réaction microchimique produite, même en présence d'un grand excès de fer, par un thiocyanate alcalin et la spartéine.

SUMMARY

A critical examination has been made of all drop reactions proposed for *uranium* during the period 1937–1947. In view of the preparation of the fourth Report, it is proposed to retain only the micro-chemical reaction given by an alkaline thiocyanate and sparteine, even in presence of a large excess of iron.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten kritisch alle Tüpfelreaktionen, die für *Uran* in der Periode 1937–1947 vorgeschlagen wurden. Sie schlagen mit Hinsicht auf die Vervollständigung des vierten Berichts vor, nur die mikrochemische Reaktion, die sogar bei grossem Eisenüberschuss durch Alkalirhodanid und Spartein entsteht, zu behalten.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Deuxième Rapport* (Rédaction P. Wenger et R. Duckert), Wepf, Bâle 1945; English edition, Elsevier Publ. Co., New York–Amsterdam, 1948.
[2] N. G. Fesenko, *Zavodskaya Lab.*, 10 (1941) 491; *C. A.*, 35 (1941) 7875.
[3] E. J. Kocsis, *Mikrochemie*, 25 (1938) 13.
[4] P. Wenger, R. Duckert, Y. Rusconi, *Helv. chim. Acta*, 28 (1945) 291.
[5] C. F. Miller, *Chemist-Analyst*, 26 (1937) 38.
[6] P. M. Isakov, *J. applied Chem. U.S.S.R.*, 16 (1943) 325.
[7] V. I. Kuznetsov, N. A. Vasyunina, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 10 (1940) 1203; C. A. 35 (1941) 2869.
[8] E. A. Kocsis, *Mikrochemie*, 27 (1939) 180.
[9] V. I. Kuznetsov., *Compt. rend. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 31 (1941) 898.
[10] A. Martini, *Anales asoc. quim. Argentina*, 30 (1942) 41.
[11] A. Langer, *Mikrochemie*, 25 (1938) 71.
[12] A. Martini, *Pubs. inst. invest. microquim. Univ. nacl. litoral*, 5 (1941) 101; C. A. 39 (1946) 5351.
[13] H. Goto, *Science Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 287.
[14] M. A. Northrup, *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1945) 664.
[15] G. M. Schwab, A. N. Ghosh, *Ang. Chem.*, 53 (1940) 39.

Reçu le 2 avril 1948

SUR LE DOSAGE DE CHLORURE EN PRÉSENCE D'HYPOCHLORITE, CHLORITE ET CHLORATE ALCALINS

par

Melle C. LOEB, J. CHABERT, A. BANDERET et J. MEYBECK

Centre de Recherches textiles, Mulhouse (France)

Au cours d'une série de recherches sur certains composés du chlore, nous avons été amenés à mettre au point une méthode de dosage de l'anion chlorhydrique en présence des anions hypochloreux, chloreux et chloriques.

Le plus généralement, on dose le Cl′ en le précipitant sous forme d'AgCl. Mais, dans notre cas particulier, on se heurte à quelques difficultés.

Il est bien connu que les hypochlorites, traités en solution pas trop alcaline par le nitrate d'argent, précipitent une partie du chlore qu'ils contiennent sous forme d'AgCl, alors que le reste passe à l'état d'oxyacide du chlore à un degré d'oxydation supérieur.

Par contre, l'anion chloreux ne précipite pas par l'ion Ag˙; nous espérions donc pouvoir doser le chlorure en présence de chlorite potentiométriquement par argentométrie. Mais nous avons constaté, sans du reste avoir pu jusqu'à présent en donner une explication, que l'on obtient des valeurs de Cl′ nettement trop faibles en opérant par cette méthode en milieu acide.

Exemples

On titre 10 ml d'une solution d'HCl N/10 par $AgNO_3$ N/10 en utilisant la méthode potentiométrique pour reconnaître le point d'équivalence, en présence de quantités variables de chlorite.

ml de solution de chlorite environ N/10 ajoutés	Millimoles de Cl′	
	Introduites	Retrouvées au dosage
0	1	1
5	1	0.963

On titre ensuite 10 ml d'une solution de KCl N/10 par la même méthode en milieu acétique, en présence de quantités variables de ClO_2'.

ml de solution de chlorite environ N/10 ajoutés	Millimoles de $Cl^{\cdot}$	
	Introduites	Retrouvées au dosage
0	1	1
5	1	0.877
En milieu neutre on n'observe pas cet effet:		
0	1	1
10	1	0.9975

Enfin, en ce qui concerne le chlorate, nous rappellerons qu'il n'interfère pas dans le dosage potentiométrique du chlorure par argentométrie, à condition, bien entendu, de ne pas opérer en milieu très fortement acide.

La réduction de l'hypochlorite en chlorure se fait quantitativement par la liqueur de PENOT. Nous avons vérifié que, si l'on fait réagir en milieu franchement alcalin la solution contenant en mélange tous les oxyacides du chlore sur un excès d'arsénite de sodium, seul l'anion hypochlorite se trouve réduit.

Tenant compte de toutes ces indications, notre méthode de dosage a été établie sur le principe suivant:

On dose l'hypochlorite sur une première prise en la réduisant par une quantité connue de liqueur de PENOT, et en titrant l'arsénite en excès par la méthode bromométrique classique. On réduit l'hypochlorite contenu dans une autre prise au moyen de la même quantité de liqueur de PENOT. Nous avons ainsi, sous forme de chlorure: d'une part, la quantité de chlorure initialement présente, et de l'autre, le chlore qui se trouvait initialement sous forme d'hypochlorite.

Le premier dosage nous a donné la quantité d'hypochlorite. Il nous reste donc à déterminer le chlorure total pour obtenir par différence, la quantité de chlorure initialement présente.

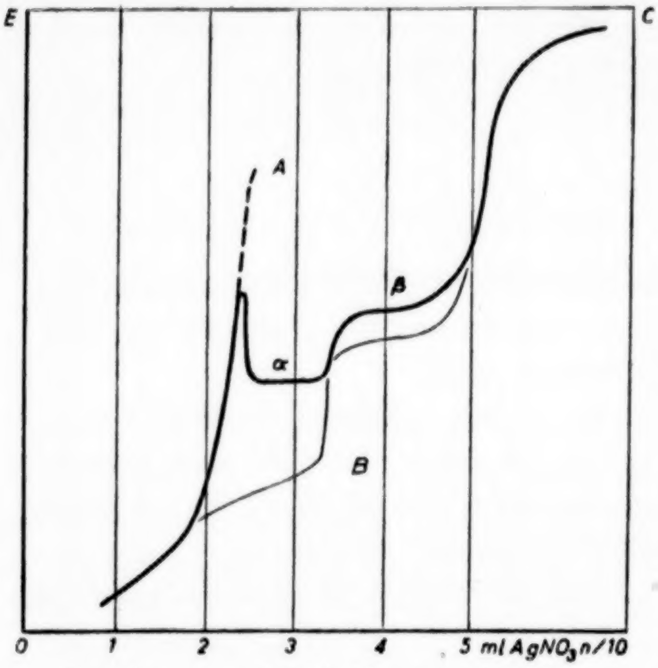
Il nous reste donc à doser le chlorure dans une solution contenant les ions arsénieux, arsénique, chloreux et chlorique. Ces deux derniers ne gênent pas si l'on opère en milieu neutre, mais, dans ces conditions, l'arsénite et l'arséniate d'argent ne vont pas manquer de précipiter.

Un phénomène analogue a été étudié par FLATT ET BRÜNISHOLTZ* qui ont déterminé la solubilité des trois phosphates d'argent: les phosphates mono et diargentique sont très solubles, alors que le phosphate triargentique jaune est très insoluble. D'autre part, on sait que, dans une solution de phosphate, la quantité relative des ions H_2PO_4', HPO_4'' et PO_4''' est une fonction du p_H.

Or, pour une concentration donnée en ion $Ag^{\cdot}$, la solubilité du phosphate triargentique ne dépend que de la concentration de l'ion PO_4''', donc du p_H d'après ce que nous venons de voir. En ajustant le p_H, on peut donc régler la solubilité du phosphate triargentique à une valeur arbitraire et choisir, dans un certain intervalle de concentration de phosphate total, la concentration d'argent nécessaire au début de précipitation.

---

* R. FLATT ET G. BRÜNISHOLTZ, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 124.



Courbes de précipitation par $AgNO_3$:
A. AgCl seul
B. Mélange $AgCl$-Ag_3AsO_3-Ag_3AsO_4, $p_H = 9.1$
C. Même mélange, $p_H = 7.4$

Sans refaire une étude aussi soignée, nous avons appliqué ces considérations au cas de l'arsénite et de l'arséniate d'argent. Plus le p_H va être élevé, plus l'arsénite et l'arséniate d'argent vont être insolubles et, par conséquent, plus le saut de potentiel correspondant à leur précipitation quantitative au cours du dosage potentiométrique par le nitrate d'argent va être important. Il pourra devenir du même ordre que celui du chlorure et on ne pourra plus distinguer les deux paliers.

D'une série d'expériences que nous avons faite et qui se trouve résumée sur la Fig. 1, il résulte qu'aux fortes valeurs de p_H — valeurs néanmoins inférieures à celles qui font précipiter l'oxyde d'argent — le saut du potentiel dû à la précipitation de l'arsénite triargentique est aussi grand que celui relatif à la précipitation du chlorure d'argent.

Sur la Fig. 1, la courbe A représente la précipitation du chlorure d'argent seul par le nitrate d'argent, la courbe B la précipitation d'un mélange de chlorure, d'arsénite et d'arséniate par le nitrate d'argent au p_H 9.1 et la courbe C la même précipitation au p_H 7.4.

On voit donc qu'au p_H 7.4 le palier de l'arsénite est bien suffisamment distinct de celui du Cl' pour permettre une localisation précise du virage. Mais, dans ces conditions, une partie de l'arsénite va encore se trouver sous forme d'anions AsO_3H'' et AsO_3H_2' qui vont précipiter sous forme de sel triargentique en libérant des cations hydrogène:

$$AsO_3H'' + 3\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_3AsO_3 + H^{\cdot}.$$

ce qui nous oblige à utiliser un mélange tampon permettant d'obtenir la valeur de p_H de 7.4, qui, de plus, doit avoir une capacité suffisante.

Sur une série de courbes semblables à celles de la Fig. 1, nous avons vérifié, en utilisant des quantités connues d'arsénite et d'arséniate, que c'est bien l'arsénite (voir Fig. 1, courbe C α) qui précipite avant l'arséniate (voir Fig. 1, courbe C β) comme, du reste, les valeurs des produits de solubilité le laissaient supposer et que, dans les deux cas, c'est bien le sel triargentique qui précipite.

Enfin, le maximum extrêmement aigu que présente la courbe potentiométrique au moment où la précipitation du Cl′ est terminée, fait supposer que les premières portions d'arsénite triargentique formées restent en solution à un état de sursaturation que nous nous proposons d'étudier par la suite.

Sur la base de ces considérations, nous avons arrêté le mode opératoire suivant:

On coule une prise de 10 ml de solution à étudier — environ N/100 — dans un excès d'une solution N/100 d'arsénite de sodium. On ajoute alors 20 ml de borate de sodium N/10 et 4 gouttes d'un indicateur mixte — solution aqueuse à 0.1% — constitué de parties égales de rouge de phénol et de bleu de bromothymol. Ce mélange donne les nuances suivantes:

p_H	NUANCE
7.6	violet vif
7.4	violet pâle
7.2	jaune verdâtre

Après quelques minutes de repos, on ajoute de l'acide borique N/10 jusqu'à obtention de la nuance correspondante au p_H 7.4, puis on titre potentiométriquement au nitrate d'argent N/10 à l'aide d'une microburette.

D'autre part, on dose, dans la même solution, l'hypochlorite selon les méthodes classiques[*].

Il ne reste plus qu'à retrancher le titre en chlore actif du chlorure total trouvé par argentométrie pour avoir le titre initial en chlorure.

Cette méthode est entrée dans la pratique courante de notre Laboratoire. Pour la vérifier, nous avons titré ainsi le Cl′ contenu dans une eau de Javel commerciale. On ajoute une quantité connue de chlorure supplémentaire et l'on constate que le chlorure trouvé est bien la somme du Cl′ contenu dans cette eau de Javel et du Cl′ ajouté.

MILLIÉQUIVALENTS DE Cl′

Présent dans l'eau de Javel (1)	Ajoutés (2)	Somme (1 + 2)	
		Calculée	Trouvée
1.39	0	1.39	1.39
1.39	1	2.39	2.40
1.43	9.53	10.96	10.95
14.3	0.95	15.25	15.22

---

[*] On peut d'ailleurs recouper ce dernier résultat par examen de la courbe potentiométrique. On voit, en effet (Fig. 1) que les paliers correspondent à la précipitation de l'arsénite et de l'arséniate triargentiques sont assez nets pour qu'on puisse les interpréter quantitativement et en déduire la quantité d'hypochlorite réduite. L'expérience montre, toutefois, que la précision obtenue n'atteint pas celle du dosage classique.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont mis au point une méthode de dosage de l'anion chlorhydrique par le nitrate d'argent, en présence des anions hypochloreux, chloreux et chloriques.

L'anion chlorique ne perturbe pas le dosage.

En présence d'anions chloreux, les valeurs obtenues pour Cl′ sont trop faibles en milieu acide.

Quant à l'anion hypochloreux, il doit être réduit au préalable en ion Cl′ par la liqueur de PENOT.

SUMMARY

A method has been developed for determining the chloride anion with silver nitrate in presence of the hypochlorite, chlorite and chlorate anions.

The chlorate anion does not interfere with the determination. In the presence of chlorite anions the figures for Cl′ are too low in acid media.

The hypochlorite anion should be reduced to the Cl′ anion by PENOT's solution.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser arbeiteten eine Methode der Salzsäureanionbestimmung mit Silbernitrat bei Anwesenheit von Hypochlorit-, Chlorit- und Chlorationen aus.

Das Chloration stört die Bestimmung nicht. Bei Anwesenheit von Chloritionen sind die für Cl′ erhaltenen Werte zu gering in saurer Lösung.

Hypochlorit muss vor der Bestimmung mit der PENOTschen Lösung zu Cl′ reduziert werden.

Reçu le 28 janvier 1948

A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF FLUORINE BY MEANS OF THE ALTERATION OF GLASS-SURFACE

by

G. CANNERI AND D. COZZI

Istituto di chimica analitica della Università di Firenze (Italia)

One of the most sensitive methods for detecting fluorine is based on its corrosive action; even when corrosion is extremely light so as to be invisible, it can be perceived by the alteration of the surface tension under the action of sulphuric acid. The latter, being unable to flow freely and to wet the affected surface of the glass, appears divided into tiny, easily visible drops. According to this observation of FETKENEUER[1] and following the same procedure proposed by HAGEN[2], a new method for detecting fluorine with the accuracy of 0.5 γ in a drop of the solution to be tested has been introduced. DUBNIKOV AND TIKHOMIROV[3] reached a greater accuracy (0.2 γ of F^- in a drop) using, instead of a glass tube, a quartz one, consisting in a U-tube 4–5 mm in diameter, which supported at the end, a glass capillary that could contain a drop of the solution to test.

We have succeeded in increasing the sensitivity of this method by using the following device: a small portion either of the substance to test or of its remaining evaporated solution, is put on a standard microscope coverglass, free from boric acid, which has been previously dipped for two minutes in a chromic acid cleaning mixture (1 g $K_2Cr_2O_7$, 10 ml conc. H_2SO_4) at 50° C. The cover-glass is then removed and inserted vertically into the slit of a small wood block, in order to let the excess of the solution drain off. When the content of fluorine is appreciable, the chromic mixture coating the glass is condensed immediately, even at room temperature, into one or more small drops, since glass itself possesses no wettability.

When the substance has a minimum of F^-, the same result can be obtained heating very gently, with a micro-burner, not the coverglass itself, but the opposite end of a slide, which supports the cover-glass.

Neither anions nor cations, except boric and silicic acids, can interfere with this method, which allows the detection of fluorine even in organic compounds or when dissolved in organic solvents.

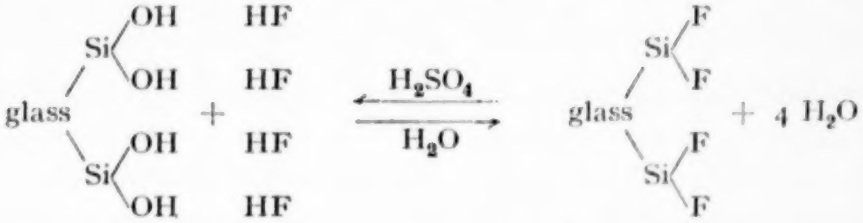
As for concerning the explanation of the phenomenon, the opinion of DUBNIKOV AND TIKHOMIROV is as follows: "Preliminary experiments to determine the causes of the decrease in the wettability of glass, indicated that these changes, resulting neither from absorption of SiF_4, nor from a simple mechanical destruction of the

References p. 327.

surface, but from changes taking place in the surface layer are caused by chemical reaction of HF with the surface layer."

The opinion of the above-mentioned writers has been confirmed by our personal remarks which are corroborated by the acquired knowledge about the alteration of glass layer on account of actual chemical reactions. As is well known, the glass surface, usually hydrophilic, becomes hydrophobic by means of some organic derivates of silicon as, for instance, dimethyl-dichloro-silane, which induces the substitution of OH superficial groups with CH_3 groups on the glass which has been previously touched with a strong acid.

Analogously, the behaviour of HF, in the presence of conc. H_2SO_4 is as follows:



In this way the affected surface is unable to be wetted by sulphuric acid. In the presence of water, however, the reaction shifts from right to left and the glass returns to its primitive conditions. There is no evidence, at least in the scientific literature which we possess, that any interaction has been until now correlated with the corrosive effect and, therefore, with the alteration of the surface tension at the solution-glass interface, and F^- concentration.

The study of such a relationship has allowed us to elaborate a new method for the determination of fluorine with great accuracy. Since preliminary observation showed that the drop of chromic mixture which forms on the cover-glass, has a convexity that depends on F^- concentration, measures of the contact angle of the drop, at the glass-solution interface, have been made. For this purpose we have used:

a. a microscope equipped with mechanical stage and goniometer eyepiece;

b. a capillary glass tube made of boric acid free materials;

c. chromic acid cleaning mixture, containing small and exactly known quantities of F^-;

d. standard cover-glass, boric acid free.

The procedure is as follows: first the cover-glass is kept 5 min at 80° C. in chromic mixture; the former is then removed and wetted with a small drop of the same solution and, finally, it is set on the mechanical stage of the microscope. The values of the contact angle range from 29° to 72° for the concentration from 0.5 mg to 0.2 mg % NaF in the chromic mixture (Fig. 4a).

This method, however, is not to be adopted in spite of its sensitivess because there are too many factors likely to interfere with the contact angle at the solution-glass interface as, for instance: temperature, time allowed for the measure, size of the drop, and even, the method of dropping it on the cover-glass.

References p. 327.

A greater accuracy has been reached by us, using the so called "captive bubble method" which is but a slightly alterated application of Taggot's apparatus. This method, usually adopted to study flotation in minerals, allows us to find out any variation of the surface tension.

DETERMINATION PROCEDURE

A previously uprightly cut capillary tube, made of boric acid – free glass, 1 mm in inner and 5 mm in outer diameter, is dipped into a glass vessel containing F^- free chromic acid cleaning mixture. When a light pressure has been produced in the capillary, a tiny air bubble appears at the bottom of it, the shape of which shows that there is practically no contact angle (Fig. 1). When, however, the chromic acid mixture contains F^-, the "captive bubble" appears more or less flattened, according to the F^- content (Fig. 2).

In spite of the fact that the contact angle depends upon the bubble dimension, it does not vary for a fixed value of F^- concentration. The exact value of contact angle is reached immediately, when the solution is at 60° C but after 30′ at room temperature. The capillary, when rinsed with water, returns to its primitive conditions.

The apparatus, as illustrated in Fig. 3, is merely an horizontal microscope,

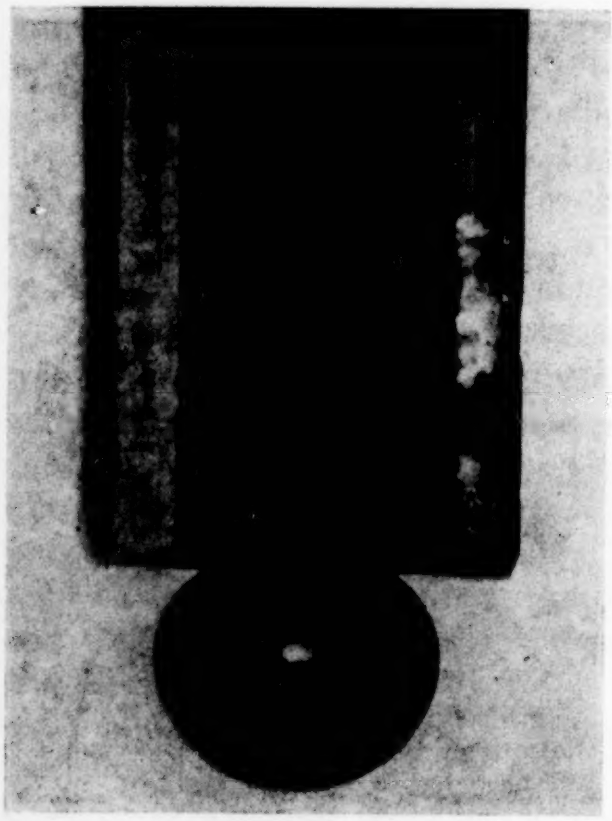


Fig. 1. Air bubble shape ,F–ion being absent

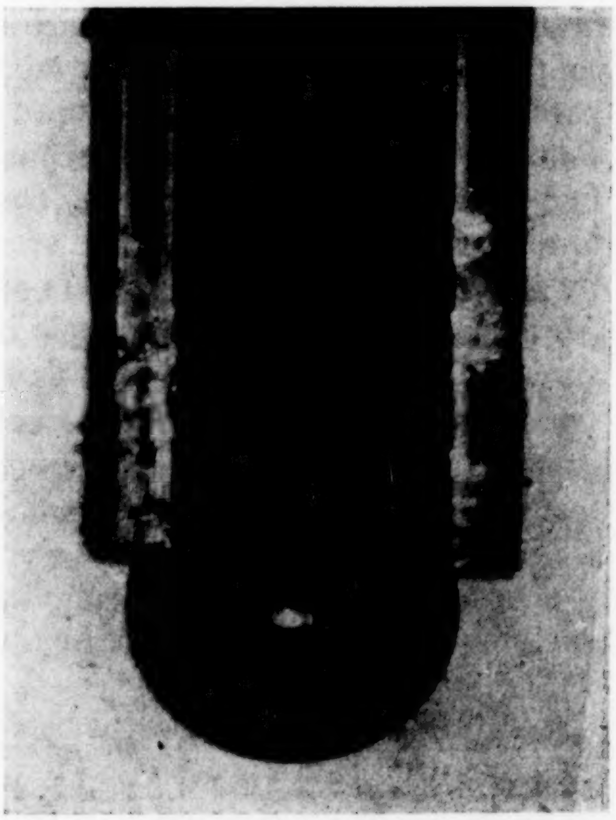


Fig. 2. Air bubble shape ,F–ion being present

References p. 327.

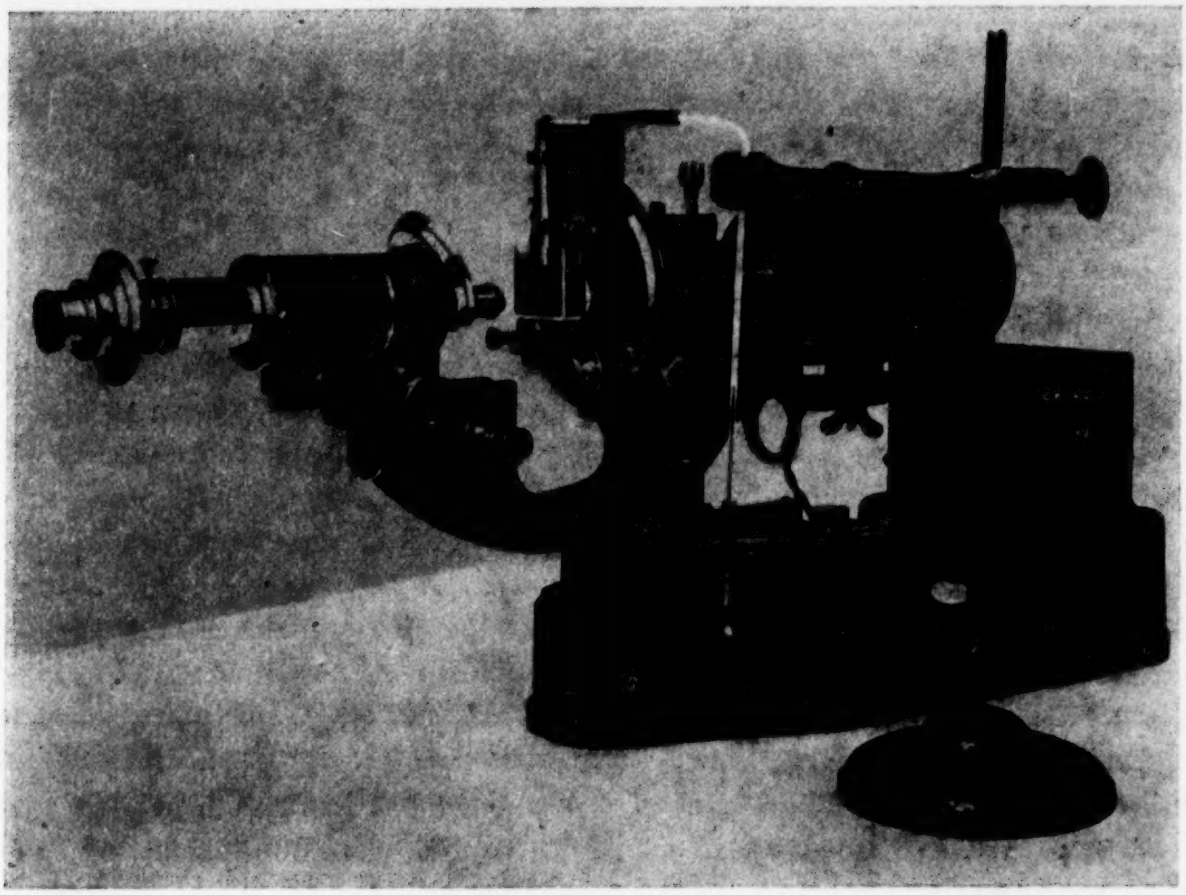


Fig. 3. Measuring apparatus

fitted with mechanical stage, which supports, in a horizontal position, a vessel containing chromic acid cleaning mixture. The faces of this vessel are plane and parallel. Into the solution is dipped a capillary tube, bent at right angles and connected with a similar one, the opposite end of which is connected with a small iron vessel, filled with mercury. The inner volume can be varied by raising or lowering the lifting bottom of the vessel, by means of a moveable pressure screw; by screwing, an air bubble appears at the end of the first capillary.

For measuring the contact angle it is necessary to produce alignment of the goniometer eyepiece cross hair with one of the two edges of the bubble (Fig. 4b).

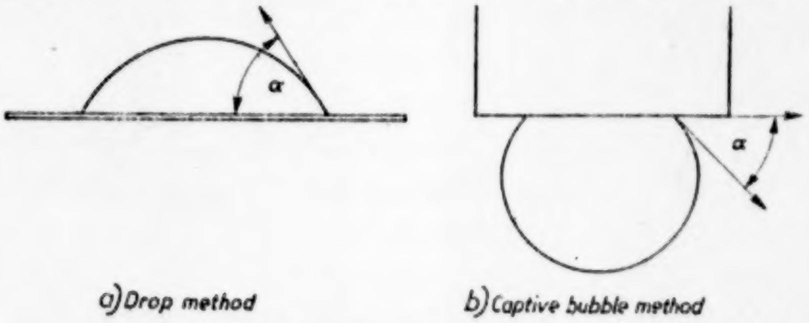


Fig. 4. Measurement of the contact angle

To obtain the best result it is necessary that the edge, the angle of which is to be measured, should occupy the median position between the inner and the outer vertical wall of the capillary. To avoid the phenomenon of "hysteresis", the contact angle must be measured during the decrease of bubble volume, produced by gently screwing rather than during its stationary position. The reproducibility of measurements is about ± 1°.

Experimental values are obtained by measuring the contact angle of air bubbles produced into a constant volume of chromic acid mixture (H_2SO_4 d. 1.84 ml 100. $K_2Cr_2O_7$ g 2.5) containing a constant volume of NaF solution, at different concentrations from g 0.003 to g 2 per litre. The concentrations of NaF have been expressed not only in g/l, but also as pF^-, i.e., as exponent of F^-, as it is shown in Table I.

TABLE I

Drop contact angle			Captive bubble contact angle		
Conc. NaF g/l	pF^-	α	Conc. NaF g/l	pF^-	α
0.005	3.92	29°	0.003	4.15	30°
0.012	3.54	40°	0.006	3.85	40°
0.025	3.23	48°	0.012	3.54	49°
0.050	2.92	56°	0.020	3.33	57°
0.10	2.62	66°	0.050	2.92	69°
0.20	2.32	72°	0.10	2.62	77°
0.40	2.02	72°	0.20	2.33	80°
0.80	1.72	72°	0.40	2.02	81°
1.20	1.54	72°	0.80	1.72	82°
2.00	1.32	—	1.50	1.44	82°
			2.00	1.32	—

Contact angle values, plotted against corresponding γ NaF/ml values γ of NaF give a logarithmic curve, while plotted against pF^- they give a practically straight line, as it is shown in Fig. 5.

These values, however, are suitable for showing only a relationship between F^- concentration and "captive bubble" contact angle, absolute values of which depend upon the dimension of the capillary and the quality of the glass which is employed. Using a transparent material, resistant to chromic acid cleaning mixture, and to hydrofluoric acid, the accuracy of this method can reach the value of 0.5 γ in a drop of solution, so that it can be considered not only a semimicro-, but actually a micro-method.

The exigencies of the method require a preliminary adjustment of the capillary and the vessel with a series of different F^- containing solutions, including the one to be determined.

Usually, small quantities of F^- are determined either by the original DE BOER's method, which is based on the colour fading of Zr-Alizarin lake, or by one of its various modifications, based on the substitution of Zr by Th and Alizarin by other dyes. These methods do not eliminate the difficulties arising from the presence

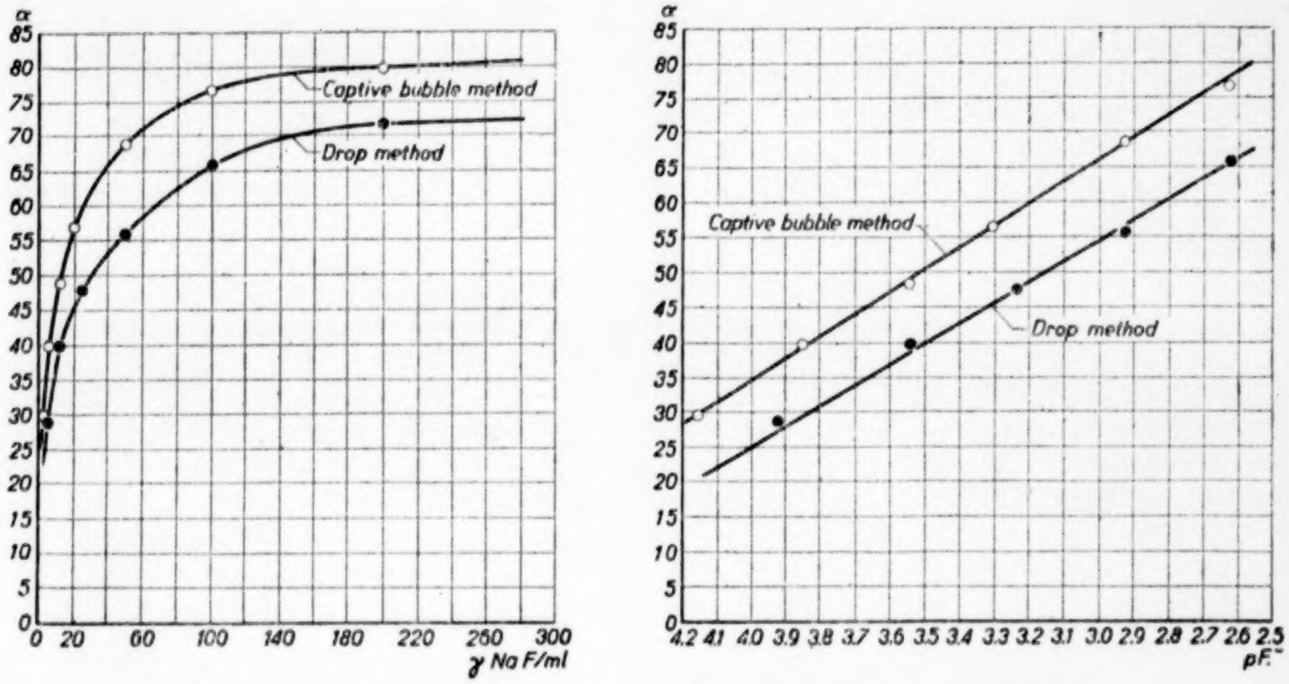


Fig. 5. Contact angle values plotted against F-ion concentrations

of cations capable of forming stable complexes with F⁻ or from the presence of anions capable of forming complexes with Zr and Th; such an obstacle either limits the method to solutions containing only F⁻ or requires a preliminary distillation of HF.

The method we propose, however, although it requires a microscope equipped with mechanical stage and a goniometer eyepiece, is affected only by the presence of boric acid in the glass and in the solution and by silicic acid in the solution to be tested.

Since the experiments take place in the presence of concentrated sulphuric acid, even the most stable anions, like those formed by Zr, can allow the whole contents of fluorine to be transformed into HF, so that this method is suitable for the determination of fluorine even in fluozirconates.

SUMMARY

The new method to determine F⁻ is based on the alteration of the glass surface which possesses no wettability when it is dipped into chromic acid cleaning mixture containing HF. The drop of chromic mixture which forms on the glass surface has a convexity depending upon F⁻ concentration.

Measures of the contact angle not directly of this drop but of an air bubble (captive bubble) which appears at a bottom of a glass tube, previously dipped into the test solution, are carried out. Appropriate devices allow even the microdetermination of fluorine. Boric acid and silicic acid are the only reagents able to affect the accuracy of this method.

RÉSUMÉ

La nouvelle méthode, que l'on décrit pour la détermination du fluor, est basée sur la modi-

References p. 327.

fication de la surface du verre qui n'est plus mouillable dès qu'on l'immerge dans un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique contenant F^-. La goutte du mélange chromique qui se forme à la surface du verre a une convexité qui dépend de la concentration en fluor.

On a pris des mesures de l'angle de contact non pas exactement de la goutte mais de la bulle d'air (bulle captive) qui se forme à l'extrémité inférieure d'un tube en verre immergé d'avance dans la solution à examiner.

On peut même arriver à des microdéterminations du fluor. L'acide borique et l'acide silicique sont les seuls corps qui puissent diminuer l'exactitude de cette méthode.

ZUSAMMENFASSUNG

Die neue Methode der F-Bestimmung beruht auf der Veränderung einer Glasoberfläche, die keine Benetzbarkeit besitzt, wenn sie in Chromsäurereinigungsgemisch, das HF enthält, getaucht wird.

Der Tropfen Chromsäuregemisch, der sich an der Glasoberfläche bildet, hat eine Konvexität, die von der F-Konzentration abhängt.

Messungen des Kontaktwinkels werden nicht direkt bei diesem Tropfen, sondern bei einer Luftblase (captive bubble), die sich am Boden eines Glasröhrchens, das vorher in die Untersuchungslösung eingetaucht worden war, bildet, ausgeführt. Geeignete Vorrichtungen gestatten sogar die Mikrobestimmung von Fluor. Borsäure und Kieselsäure sind die einzigen Reagentia, die die Genauigkeit dieser Methode beeinflussen können.

REFERENCES

[1] B. FETKENHEUER, *Chem. Zentr.*, IV (1922) 7.
[2] *Mikrochemie*, (N.F. 9) (1934) 313.
[3] L. M. DUBNIKOV AND I. F. TIKHOMIROV, *C. A.*, 40 (1946) 7063.

Received, April 6th 1948

A PROPOS DU DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU SODIUM SOUS FORME DE DISULFO-RÉSORCINATE

par

Mlle SIMONNE PELTIER

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

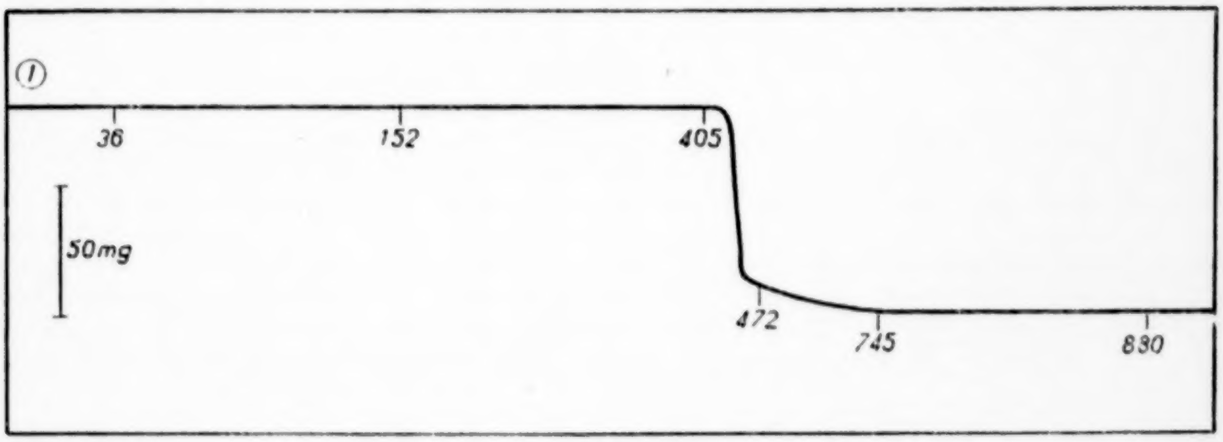
Barreto[1] a préconisé, il y a une douzaine d'années, l'emploi de l'acide dihydroxy-1.3 benzène disulfonique-4.6 pour précipiter et doser l'ion sodium. Je me suis proposé d'examiner dans quelle mesure le précipité formé pouvait convenir pour la gravimétrie.

PRÉPARATION DU RÉACTIF

On chauffe, au bain de sable, dans une capsule de porcelaine, 2 g de résorcinol et 10 g d'acide sulfurique concentré. Vers 100°, le liquide se prend en une masse blanche, cristalline; puis, vers 115°, celui-ci donne une sorte de pâte jaune que nous avons utilisée comme réactif. Il s'agit du dérivé disulfoné en 4–6 du résorcinol, qui est extrêmement soluble dans l'eau.

ESSAIS QUALITATIFS

Ce réactif, en solution aqueuse a été essayé avec les sels de sodium les plus courants et avec la soude. Seul, le chlorure de sodium donne un précipité blanc et celui-ci ne contient pas de chlore. Ce précipité est constitué par le disulforésorcinate de sodium. Il est relativement soluble dans l'eau: 9.2 g dans 100 ml de solution à 15°. La solution saturée est rigoureusement à p_H 7.



Courbe de pyrolyse du disulforésorcinate de sodium

---

[1] A. Barreto, *Rev. chim. ind.*, Rio de Janeiro, 5 (1936) 416.

Le précipité formé a été analysé thermogravimétriquement à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD. Jusqu'à 405° (Fig. I), on n'enregistre aucune perte de poids; le sel est donc très stable. Puis, vers 407° il se décompose brusquement et, à partir de 744°, on obtient un résidu de sulfate neutre SO_4Na_2.

Il faut noter que les sels de potassium, d'ammonium, de lithium, de rubidium, de césium et de magnésium, ne fournissent aucun précipité avec le réactif qui donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge rubis.

ESSAIS QUANTITATIFS

Premier essai. Une solution aqueuse de chlorure de sodium (0.112 g dans 3 ml d'eau) et une solution aqueuse saturée du réactif conduisent à un précipité dont le poids trouvé est inférieur de moitié au poids théorique.

Deuxième essai. Le réactif est, cette fois, dissous dans l'éthanol. Le poids trouvé pour le précipité atteint 77% du poids calculé.

Troisième essai. Le réactif est, alors, dissous dans l'acétone et la solution concentrée de chlorure de sodium est additionnée d'acide acétique. Après avoir laissé le précipité reposer pendant 6 heures, filtré sur creuset de GOOCH, séché à 120°, le poids trouvé correspond à 90% du poids calculé. C'est le meilleur résultat trouvé.

Le procédé doit donc être abandonné en ce qui touche le dosage gravimétrique du sodium. La recherche par les procédés habituels à la touche, n'est pas satisfaisante non plus.

RÉSUMÉ

En raison de sa trop grande solubilité dans l'eau et dans divers liquides, le dérivé disulfoné du résorcinol ne peut être utilisé pour la gravimétrie du sodium. De plus, le précipité présente l'inconvénient de ne se former qu'avec le chlorure de sodium.

SUMMARY

Because of its too great solubility in water and in various other liquids, the disulphonated derivative of resorcinol cannot be used for the gravimetric determination of sodium. A further disadvantage is that the precipitate is produced only from sodium chloride.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund seiner zu grossen Löslichkeit in Wasser und verschiedenen Flüssigkeiten kann das disulfonierte Resorcinolderivat nicht zur gravimetrischen Natriumbestimmung benutzt werden. Ausserdem besitzt das Präzipitat die Unannehmlichkeit, sich nur mit Natriumchlorid zu bilden.

Reçu le 10 avril 1948

DETERMINATION OF LOW DEGREES OF HARDNESS IN WATER USING A SOAP SOLUTION ACCORDING TO CLARK. I

by

C. JANSSEN AND D. SPRUIT

Chem. Lab. of the N.V. tot Keuring van Electrotechnische Materialen,
Arnhem (Netherlands)

I. INTRODUCTION

The demands made upon good boiler feed water are rising steadily because of the continually increasing boiler temperatures and pressures. It is on account of this that the softening has now reached a perfection by which it is possible to have water with a hardness lower than 0.5 p.p.m. (0°.03 DH.) left.

In order to control the softening equipment it is necessary to have the disposal of a quick and reliable method to measure the very low degrees of hardness that occur. None of the three methods in vogue for a quick determination (Clark, Blacher and Wartha-Pfeiffer) are too accurate.

The method according to Clark[6] is the oldest. It is based upon the insoluble combination of calcium- and magnesium salts and soap, preventing the formation of a lather before an excess of soap has been added. Quite a few authors have criticized this method. All kinds of things proved to influence the results as the p_H of the water[3, 4, 8, 13, 16, 20, 21], the kind of soap solution[3, 9, 12, 16, 17, 18, 23], the presence of salts[3, 13, 16, 20, 21], the presence of colloids[3, 9, 20, 22], the presence of aluminium sulphate[3, 7, 20, 25], and the temperature[3, 5, 9, 25].

Neither is the behaviour of magnesium and calcium the same[1, 3, 4, 9, 16, 17, 18, 20, 25]. Therefore several authors have proposed some modifications[1, 2, 12, 24], however the errors have not disappeared. As for very low degrees of hardness ($<$ 0.5 p.p.m.) the method is even not yet arranged. Both other methods (Blacher and Wartha-Pfeiffer) are even less sensitive and because of this unsuitable for determining low degrees of hardness.

The determination according to Clark has been investigated more closely. Several research-workers have verified the "gauge-curve" one has to use in carrying out the determination. The curve laid down by Mottl[20] starts at a lower degree of hardness than all other curves, namely at about 1.8 mg $CaCO_3$/l (p.p.m.) (*i.e.*, 0°.10 DH). At that hardness one has still to add a notable amount of soap

References p. 357.

solution and it seems that when test circumstances have been fixed, it will be possible to measure considerably lower degrees of hardness with satisfactory accurateness. We especially tried to examine this. In order of this research we thought it advisable to investigate not only the forming of the lather but also of the turbidity by calcium and magnesium soap. This was done nephelometrically.

II. INVESTIGATION

A. PREPARATION OF THE SOAP SOLUTION

As the kind of soap solution seems to influence the results, we will describe the 56% alcoholic pure sodium oleate solution we used.

In preparing the soap solution we used a purified oleic acid. We started from Pb-oleate which was very impure. Therefore it was converted into oleic acid by HCl and esterificated with alcohol after which the ester was fractionally distilled at a low pressure (about 2 mm Hg) in a N_2-atmosphere two or three times and then saponificated by NaOH. The solution of this soap in water was acidified and treated with ether. The so gained oleic acid melted at –19° C (m.p. oleic acid about 14° C). Evidently our product was not very pure, and probably it still contained more unsaturated fatty acids. As a matter of fact the liquid was not colourless but very slightly yellow. After this the oleic acid was dissolved in 56% alcohol; then so much NaOH was added that a soap solution (p_H about 9) was obtained. This solution had to boil some hours; after that the p_H was controlled and corrected and the solution diluted to about the right strength. The arising turbidity had separated after about three weeks. Then the clear solution was siphoned.

The titre of the sodium oleate solution was measured by separating and weighing the oleic acid. According to this determination the solution was 0.0103 *N*, computed at pure oleic acid. As the melting point of oleic acid was too low, the purity of the separated oleic acid was controlled by titrating potentiometrically a solution from the acid into alcohol and water with a 0.1 *N* NaOH solution. The quantity of alkali necessary for this titration corresponded with pure oleic acid. So the oleic acid used was tolerably pure.

B. EXPERIMENTS

a_1. *Hardness determined by measuring the turbidity with the nephelometer A* ("*Extinction measuring*")

The turbidity, which appears when soap solution is added to the water one wishes to analyse, was measured by means of the nephelometer, described by JANSSEN AND RUTGERS[10]. The extinction of light caused by the formed turbidity was measured each time at the titration with the aid of a photocell and a galvanometer. Like JARISCH[11] had found, the extinction caused by the turbidity appeared to be inconstant, *viz.*, increasing in the course of time and dependent on the p_H of the water. When titrating we therefore waited for a certain, not too long a period after the addition of the soap solution before measuring the extinction.

The curve demonstrating the relation between the quantity of soap added and the extinction, produces a sharp bend just when all the calcium has been precipitated. After that the extinction does not or hardly increase any more. The accuracy with which the position of this sharp bend could be fixed was about 0.05 ml soap solution.

It was necessary to exclude carbonic acid from influencing the measurements. Therefore we passed carbonic acid free nitrogen through the solution in the cuvette, and so mixed the solution at the same time.

The sensitiveness of this method is limited as one determines the difference of the intensity of light passing through the cuvette with turbidity and without turbidity. The intensity of the light however is not exactly constant. So when the difference between the intensities with and without turbidity is only small and in the same order as the fluctuations the method is not accurate. These difficulties will be most important at low degrees of hardness because then the turbidity is very slight. But exactly these degrees of hardness are the most interesting. Therefore we had to change our method for those measurements and arranged the following one:

a_2. *Determination with nephelometer B ("Dispersion measuring")*

RUTGERS AND DE VOS of our laboratories constructed a nephelometer in which the photocell only receives the dispersed light (see Fig. 1). The filament of the bulb GL is represented on the diaphragm D with the aid of the lens L1. Thereupon the opening of the diaphragm D is represented on the lens L3 by the lens L2. The direct rays forming the image on the lens L3 are caught by a small piece of black paper stuck on L3.

When a cuvette Cu, in which a slightly turbid liquid is poured, is placed before L2, the dispersed light gives, with the aid of L3, rise to a diffuse spot of light on the photocell C. This spot is all the clearer as the dispersion is more intense. L3 only catches the diffused light within the angle of 17°.

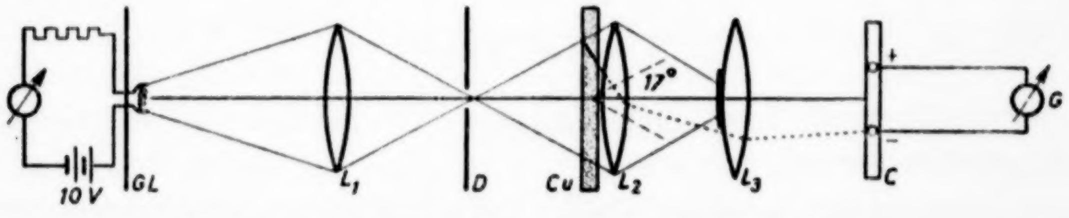


Fig. 1. Nephelometer B ("Dispersion measuring")

The sensitiveness can be intensified very well by using a very sensitive galvanometer. There appears to be always some light on the photocell coming from rays which are reflected once or twice between some dividing-sheets air/glass and glass/solution. It was even possible to establish quite easily the addition of soap solution to pure water in the cuvette. Yet only the density of the solution changes because the soap solution holds 56% alcohol.

As it is clear that for these measurements the photocell is very sensitive to disturbances we had to compare the results of the galvanometer with and without turbidity. During the titration we therefore compared the results every time with those measured with an other cuvette filled with distilled water. It is arranged that every time the cuvette is replaced exactly at the same position.

b. *Determination according to* CLARK (*shaking method*)

Mainly the American instructions[1, 20] were followed. A 250 ml glass-stoppered bottle is prescribed. Our samples of water were 100 ml. The 0.01 *N* soap solution was titrated into the water out of a 5 or 10 ml burette. After each addition of soap solution we shook during exactly one minute, then the bottle was laid on its side and the lapse of time was determined before an opening appeared in the lather. As soon as more than 5 minutes elapse the determination has finished.

In this way we not only determined the quantity of soap solution added to form a lather for more than 5 minutes, but also the time or the period till the shattering of the lather takes place after each addition of soap solution during the titration.

C. RESULTS

1. Measuring pure calcium chloride solutions

a_1. *Nephelometric method A*

The experiments were carried out with calcium chloride solutions, degrees of hardness from 1.8 till 39.0 p.p.m. ($CaCO_3$) (resp. 0°10–2°18 DH), at different p_H values.

We first examined the p_H influence. The quantity of soap solution necessary to produce a lather lasting 5 minutes in the bottle at a specified hardness appeared not to be dependent on the p_H provided it is sufficiently high (at least $p_H = 8$) to prevents the formation of free oleic acid out of the soap. This fits in with the results of ROSSI[21]. These facts are demonstrated in Fig. 2. Curve 2 in this figure represents a determination at a sufficiently high p_H value, Curve 1 a determination at a p_H of 6.5. The sharp bend in this curve corresponds to more soap used up by formation of free oleic acid. At the end of the determination we have made the solution sufficiently alkaline (b). After that the extinction decreased (be). The final value of the extinction (e) corresponded with the value at which the sharp bend should have been if the p_H had been about 8 (f).

The gradient of the second part of the Curves 1 (ab) and 2 (cd) is not at all equal. Yet this part of the curves should only show that a constant turbidity is reached after all the salts of the earth alkalies are precipitated. However there are two steps in forming a turbidity, the first is the increasing of the precipitated material, the second is the increasing of the dispersion of light by the precipitated material which is dependent on its character. The particles of the precipitate gradually grow larger and accordingly the character changes. This is influenced by the p_H

of the water. The higher the p_H value the more the second part of the curve inclines. In that case the sharp bend is less pronounced.

So the p_H of the water has to be at least 8 to avoid the formation of free oleic acid and also it has to be not much higher than 8 because of the increasing of the extinction in dependence on time. One will have to be very careful that the p_H of the water before the titration is about 8–9.

The connection between the quantity of soap solution used before reaching the sharp bend at the nephelometric titration and the hardness of the water sample examined is shown in Fig. 6, Curve 2. The curve is absolutely straight, going right to the point of intersection of both axises. If in Fig. 6 the quantity of soap solution that should be used to precipitate the calcium oleate stoechiometrically (Curve 1) is also given then it is obvious that more soap solution is used to precipitate the calcium salts than would follow from:

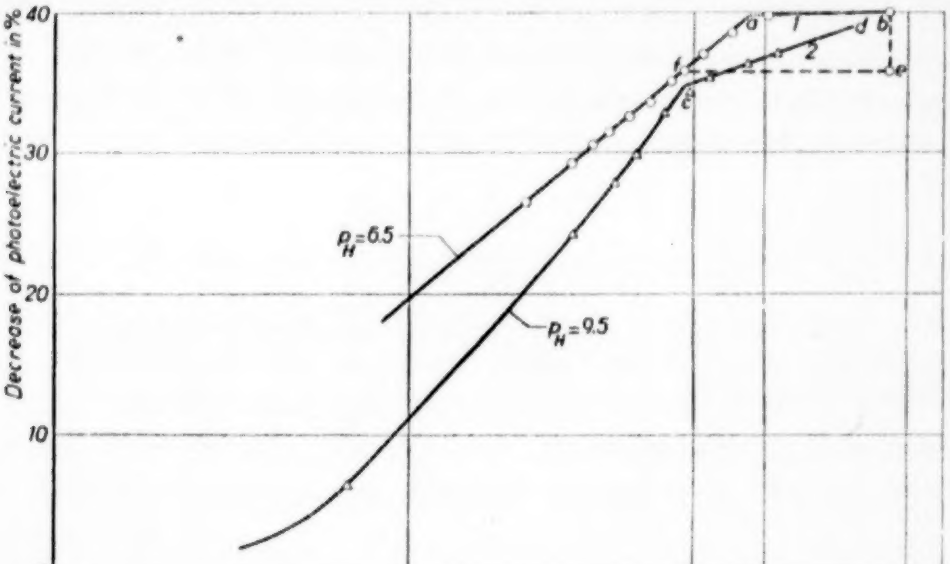


Fig. 2. Nephelometric hardness measurements at 39.0 p.p.m. $CaCO_3$

$$CaCl_2 + 2\ Na\text{-}Oleate \rightarrow Ca\text{-}Oleate_2 + 2\ NaCl.$$

Apparently 1 mol $CaCl_2$ does not react with 2 mol sodium oleate, but with 2.4 mol; therefore the formula of calcium oleate should be written: $5\ CaOl_2 \cdot 2\ NaOl$.

By this nephelometric determination a hardness as low as 1.8 p.p.m. (0°.10 DH) could just be measured. A lower degree of hardness could not be examined as the turbidity of calcium oleate is too slight to determine a clear point of intersection in the curve. The impression was given that at less than 1 p.p.m. (0°.06 DH) no precipitate at all was formed.

a_2. *Nephelometric method B*

This method is especially suited for measuring very low degrees of hardness, as has already been mentioned. The results at greater degrees of hardness were just like those determined by means of the former nephelometer. At degrees of hardness lower than 1.8 p.p.m. (0°.10 DH) most results do not correspond with the straight line 2 in Fig. 6, as is shown in Fig. 3.

The straight line in this figure is the same as Curve 2 in Fig. 6. The differences are more pronounced at lower degrees of hardness. The deviation is shown by Curve a, being about the average of the results of the determinations of the hardness by means of the nephelometer B. It is quite impossible to draw the right average as there are also results for which no sharp bend was obtained because the turbidity was constantly and gradually increasing. The lower the hardness the more such curves appeared. It will be obvious that something is going on at degrees of hardness lower than 2 p.p.m. (0°.1 DH). The constitution of the precipitate below 2 p.p.m. is often not $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$, but contains yet more sodium oleate as the hardness is lower.

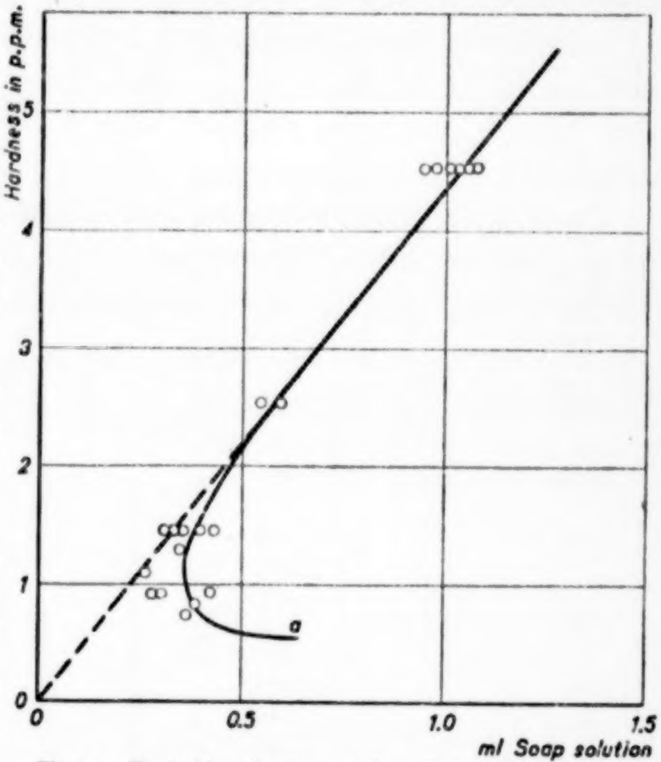


Fig. 3. Relation between hardness ($CaCl_2$ solutions) and 0.01 N soap solution to be added to reach the end of the nephelometric titration

At about 0.9 p.p.m. (0°.05 DH) and lower it is even more exact to say that sodium oleate holds calcium oleate. The often found constant and gradual increase of turbidity without a sharp bend in the curve so that one cannot distinguish two parts also points to this interpretation. When the precipitate of calcium oleate may be suggested to be $5CaOl_2 \cdot xNaOl$ at a hardness greater than 2 p.p.m. (0°.1 DH) x is 2 and at a hardness lower than 2 p.p.m. x is greater in average with the hardness being lower.

b. *Method according to* CLARK

Measurements were carried out with calcium chloride solutions with degrees of hardness varying from 0.5 p.p.m. (0°.03 DH) (a hardness at which no nephelometric measurements could be performed) to 39.0 p.p.m. (2°.18 DH) at a p_H 4–11.

The results are shown in Figs 4 and 5. Each curve represents the period during which the lather remains unbroken as a function of the amount of soap solution added as was determined for a certain water sample.

Every curve in these figures is evidently made up of two parts, a sloping and a strongly inclining one. It corresponds with a sharp difference in appearances and behaviour of the lather formed. The sloping part corresponds with lather composed of large bubbles, which burst quite easily. Small bubbles are not yet present as in the other strongly inclining part of the curve, in which part merely small soap bubbles are present that do not burst as soon as the bigger ones and are much steadier. There is also a difference in the noise one hears while shaking the bottle. It produces a cavernous dashing when the second strongly inclining part of the curve has not yet been reached. As soon as the small soap bubbles appear the noise diminishes.

Fig. 4 shows the influence of the p_H upon the determination when the hardness of the solution is about 39.0 p.p.m. (2°18 DH). In correspondence with the nephelometric measurements more soap solution has to be used at a low p_H value because oleic acid is formed. At high p_H values (11) the transition from a sloping to a strongly inclining part of the curve is very faint. The beginning of the lather formation starts at the same point as in the case of a lower p_H value. Yet it is necessary to use much more soap solution to have a good lather formation, as others have already stated in the case of a sodium oleate solution in pure water[11, 15, 19]. Thus it is as advisable to keep up a p_H of about 8–9 when titrating the hardness with the method according to CLARK as it was in the case of the nephelometric method.

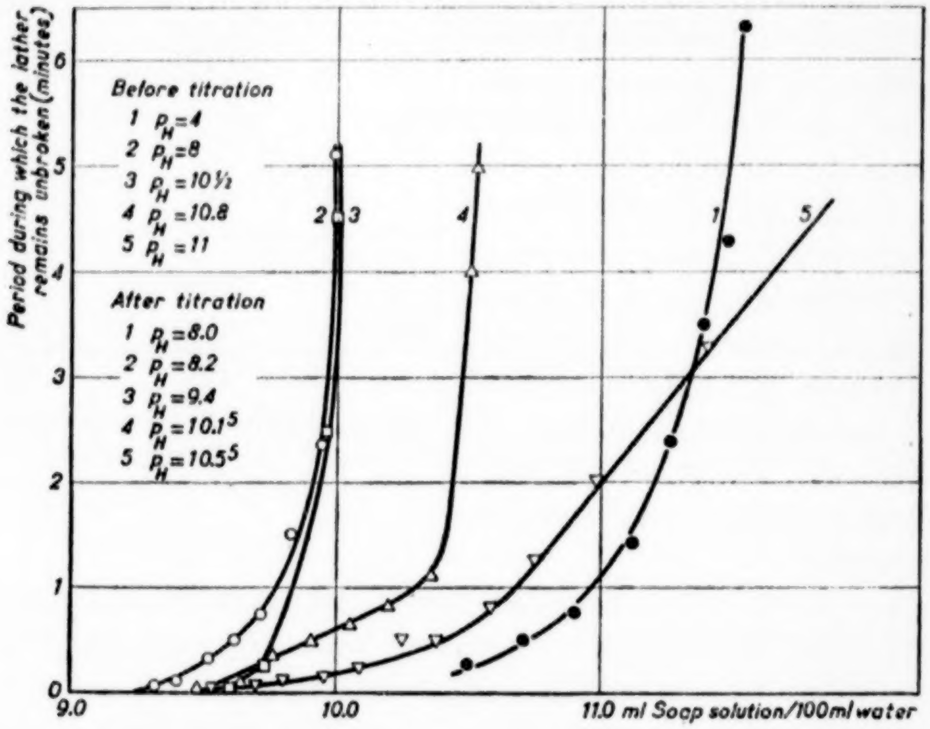


Fig. 4. Hardness measurements according to CLARK in a $CaCl_2$ solution (39.0 p.p.m. and various p_H)

The American standard method[1] prescribes the following criterion for determining the moment when sufficient soap solution has been added: "Add soap solution from a burette in small quantities, shaking the bottle vigorously after each addition, until a lather remains unbroken for 5 minutes over the entire surface of the water while the bottle lies on its side". It is, however, also possible

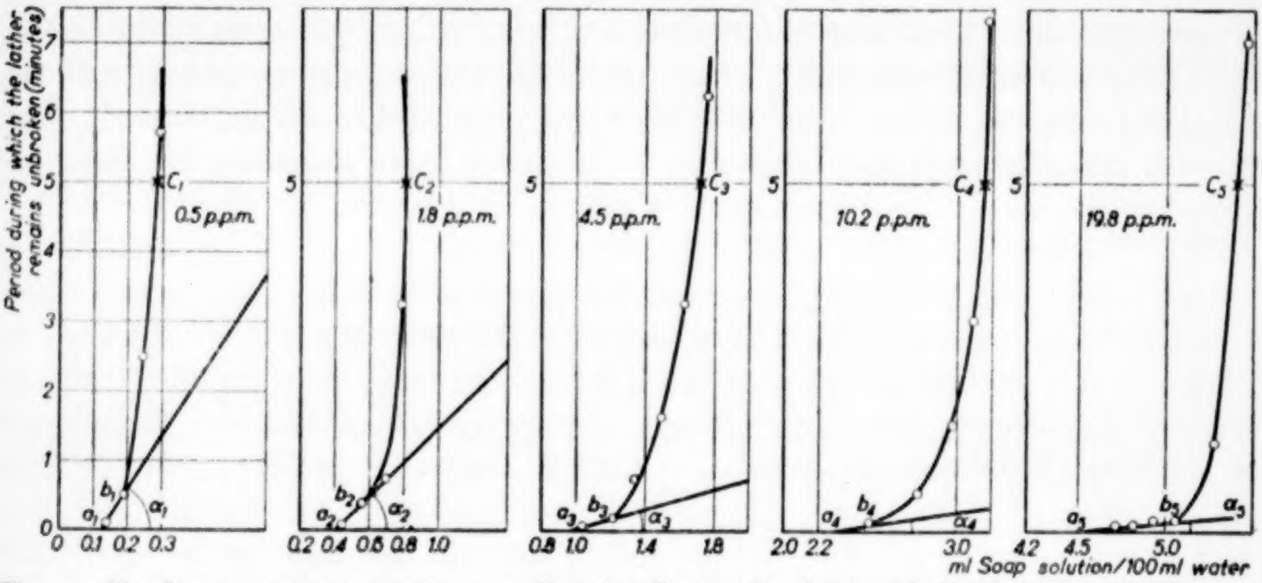


Fig. 5. Hardness measurements according to **Clark** in $CaCl_2$ solutions (different degrees of hardness)

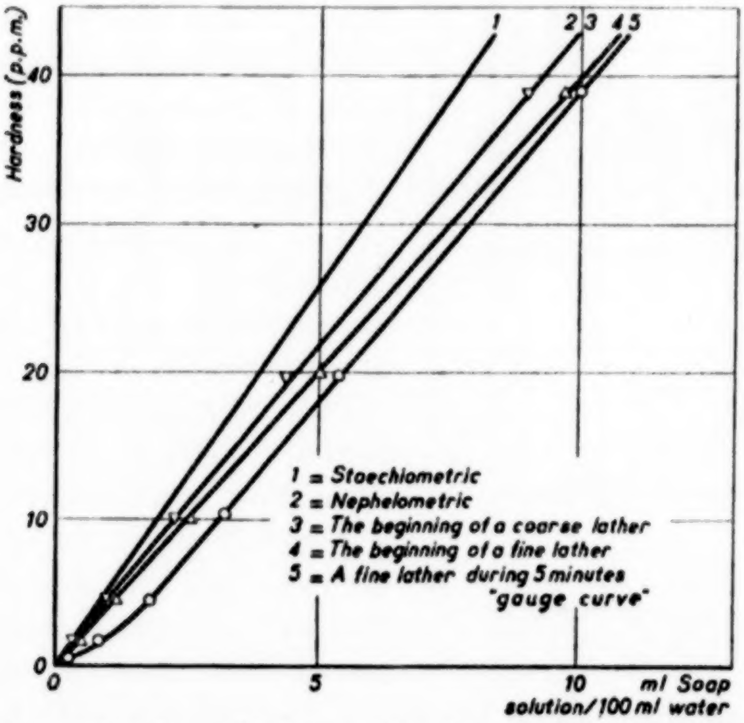


Fig. 6. Relation between hardness ($CaCl_2$ solutions) and 0.01 N soap solution to be added to reach different criteria

to take another criterion from the curves of Fig. 5, as the beginning of the formation of a coarse lather (a_1, a_2, . . . etc.) and the position of the break in the curves (b_1, b_2 . . . etc.). a_1, a_2 . . . a_5 were found by grafic extrapolation of the sloping part of the curves of Fig. 5. They are collected in Fig. 6, Curve 3, which coincides with Curve 2 (nephelometric determination), demonstrating that the foam formation starts as soon as all calcium has been precipitated into $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$. b_1, b_2 . . . b_5 in Fig. 5, representing the beginning of the formation of a fine lather, are collected in Fig. 6, Curve 4. These also give a pretty straight line,

References p. 357.

intersecting the added soap solution axis at zero value. $c_1, c_2 \ldots c_5$ on Fig. 5, corresponding with the quantity of soap solution which has to be added to obtain a lather formation lasting 5 minutes are finally collected in Fig. 6, Curve 5. This curve is not a straight line. Therefore, as is known, it is necessary to make use of gauge graphics if the determinations are made according to this criterion.

Fig. 5 shows besides the ordinary curves especially the initial slope (angles *a*) of the curves. Fig. 7 demonstrates that the initial slope is inversely proportional to the hardness of the water. This means that the quantity of soap necessary to bring about a certain stability of the lather of the large soap bubbles when all calcium has already been precipitated, is directly proportional to the amount of 5 $CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$ present. When the criteria b have not yet been reached there is a simple relation between the foam stability and the hardness. After that there is no such simple connection.

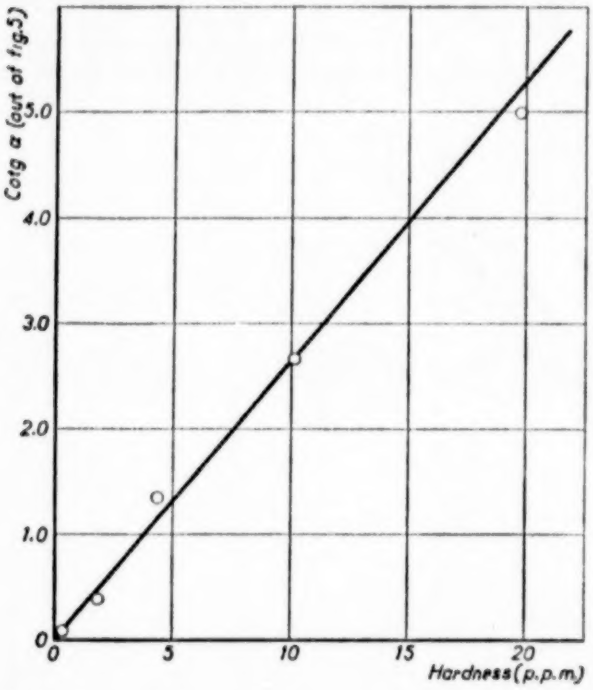


Fig. 7. Relation between hardness and the reverse of the initial slope of the curves in Fig 5.

The greater the hardness the more the soap solution that has to be added after gaining the criteria *a* to attain the criteria *b*. It seems to indicate an adsorption of sodium oleate to the precipitated $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$. A small part of the sodium oleate that is not adsorbed, gives rise to the formation of the coarse lather. Further on some more facts will make this suggestion acceptable.

The criteria *b* correspond to about $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl + 1\,NaOl$. As soon as the adsorption of sodium oleate has gone so far that the ratio $5\,CaOl_2/3\,NaOl$ has been reached, this added sodium oleate is no longer adsorbed by the calcium oleate precipitate, at least not so fully that sodium oleate may bring about the fine stable lather without any connection to the hardness of the water sample.

2. Measuring calcium chloride solutions containing sodium chloride

According to many investigators the influence of NaCl is quite considerable. It is stated that addition of a certain amount of NaCl met with too low a result. The error is more considerable as the amount of salt is larger. Therefore MOTTL[20] corrects the gauge graphics, made up with pure calcium chloride solutions, for the case of some different salt concentrations of 150, 500 and 1000 mg NaCl/l (corresponding with resp. 0.3, 1 and 2 mmol/100 ml).

The influence of different amounts of NaCl in the case of the determination of the hardness was examined especially at 20 and 1.8 p.p.m. (1°12 and 0°10 DH), both nephelometrically and according to CLARK.

a. *Determinations in water at a hardness of 20 p.p.m. (1°12 DH)*

Divergent amounts of NaCl were added to water samples with a hardness of 20 p.p.m.

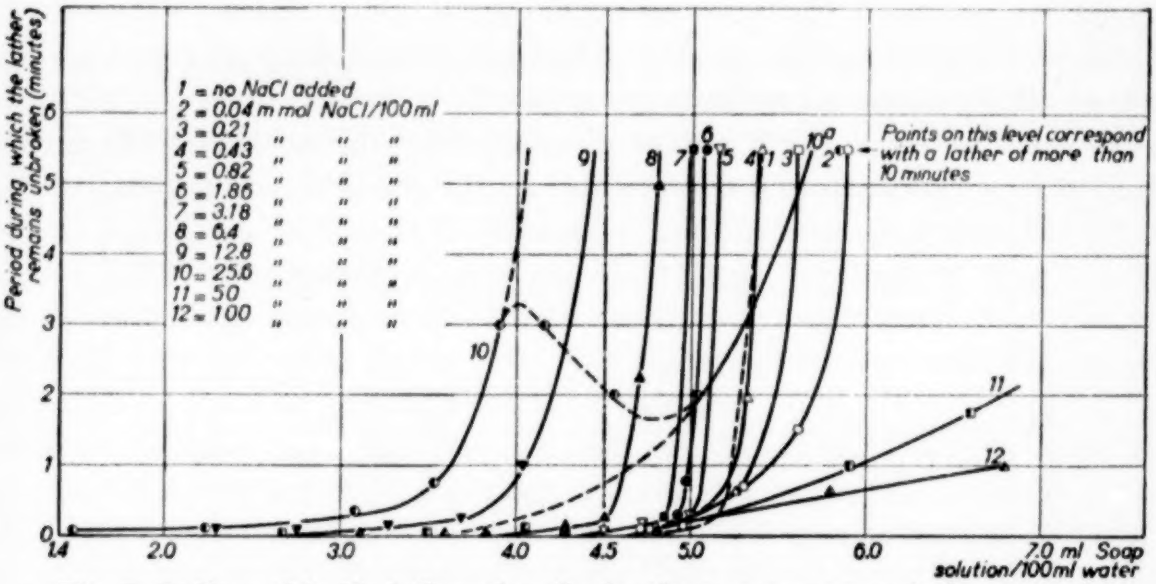


Fig. 8. Sodium chloride influencing the hardness measurements (20 p.p.m.)

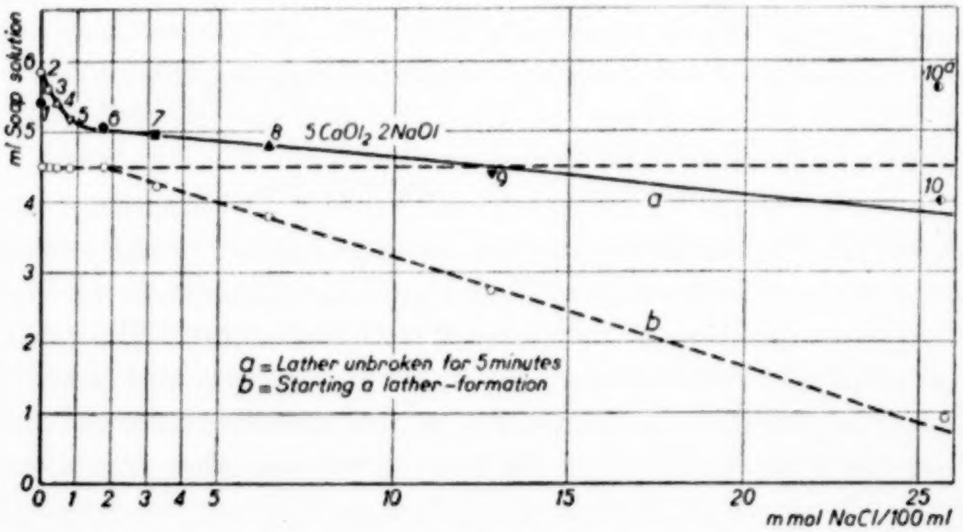


Fig. 8a. Sodium chloride influencing the hardness measurements (20 p.p.m.)

1. In Fig. 8 the period during which the lather remains unbroken has been plotted against the amount of soap solution used, just as in Fig. 5. The different curves correspond with different NaCl concentrations. A clear view of the influence of the NaCl is obtained if only the NaCl influence of the lather lasting 5 minutes is given as in Fig. 8a, Curve a. The points are nominated to the curves of Fig. 8. It shows that the amount of soap solution required to maintain the lather for 5

References p. 357.

minutes at 20 p.p.m. first increases when a little NaCl has been added and then decreases with more NaCl. Thus a low concentration of NaCl (0.04 mmol NaCl/100 ml) influences the lather forming power unfavourably, a higher concentration improves the lather stability (about 0.2–10 mmol NaCl/100 ml). At 13 mmol NaCl/100 ml a very stable lather is even produced before all calcium ions have been precipitated. If the NaCl concentration is increased still slightly more one sometimes meets curves (*e.g.*, Curve 10) which no longer fit into the preceding series of curves. At 50 mmol NaCl/100 ml and higher no proper lather is formed at all. Yet it may be remarked (Fig. 8a, Curve b) that a lather formation at least starts as soon as all the calcium has been precipitated.

2. The NaCl influence is not very well exposed by the nephelometric measurements. Up to a concentration of about 20 mmol NaCl/100 ml nothing changes; the position of the break of the curves corresponds to $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$ as the composition of the calcium soap. When the concentration is about 25 mmol NaCl/100 ml the composition of the precipitate has changed. The position of the break now corresponds with $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$. However at an odd time a break was found corresponding to $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$. Fig. 9 demonstrates a curve corresponding with $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$ (at 3.2 mmol NaCl/100 ml) and another corresponding with $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$ (at 25 mmol NaCl/100 ml).

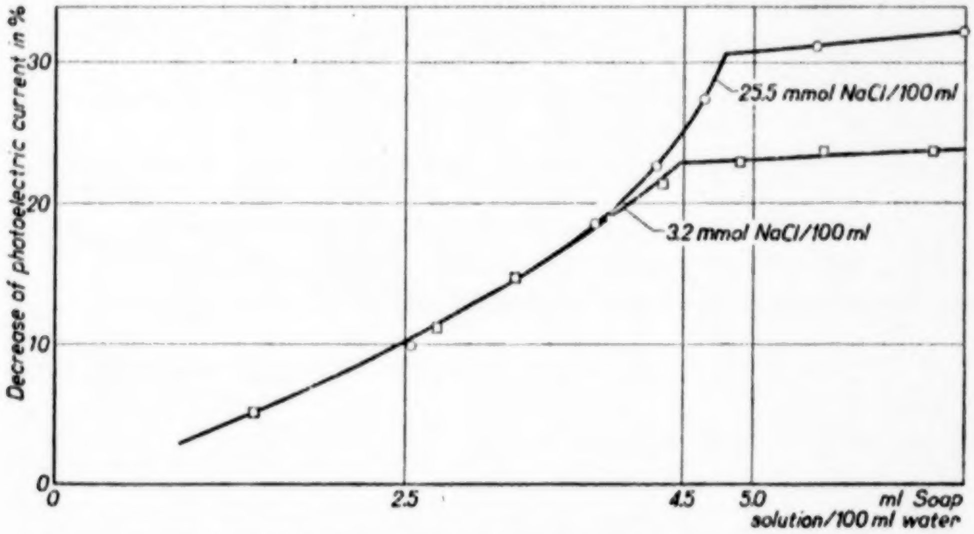


Fig. 9. Nephelometric hardness measurements at 20 p.p.m. $CaCO_3$ and different NaCl concentrations

3. The formation of a stable lather is usually only brought about by colloids. So one may expect the lather-forming power to diminish very sharply when NaCl concentrations are reached which cause the colloidal calcium oleate to flocculate. To verify this NaCl concentration some flocculation experiments were carried out. The flocculation first appeared at NaCl concentrations of 50 and 100 mmol/100 ml: flocks appeared after one day and sank very slowly. The colloid has a hydrophylic character.

4. In order to verify the kind of electrical charge of the calcium oleate some

electrophoresis experiments were carried out. The calcium oleate colloid proved to be charged negatively. It is discharged by a NaCl concentration of about 0.04 mmol/100 ml.

The following may be gathered from these results:

a. The composition of calcium oleate is always the same when the NaCl concentrations are not very high, as may be concluded from the nephelometric measurements (IIC 2 a 2).

b. The power to form a foaming lather however is not constant in the same area of NaCl concentrations as is to be deduced from measurements according to the CLARK method (IIC 2 a 1). When very little NaCl is added a longer time is needed before a stable lather has been formed than when no NaCl is added (Curves 1 and 2, Fig. 8). A higher NaCl concentration however produces the opposite effect. The NaCl concentration at which the change from lather deteriorating to lather ameliorating occurs, coincides with the discharge of calcium oleate (IIC 2 a 4). At a NaCl concentration lower than this transition concentration the lather is more stable as the charge of the colloid is greater.

As soon as the colloid has been discharged the lather becomes more stable when the NaCl concentration increases, as is shown in Fig. 8, Curves 2–9 (corresponding with 0.1–25 mmol NaCl/100 ml). At NaCl concentrations from about 2 to 25 mmol/100 ml (Curves 6–9) a lather already appears before all calcium oleate has been precipitated and an excess of sodium oleate is present. The phenomenon is clearest where the NaCl concentration is highest.

In the beginning the lather formation seems to be a logarithmic function, at higher NaCl concentrations it seems to be a linear function of the concentration (Fig. 8a).

c. The measurements at a NaCl concentration of about 25 mmol/100 ml are interesting. According to the nephelometric measurements the composition of the calcium oleate is sometimes $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$ and sometimes $5\,CaOl_2 \cdot 3\,NaOl$. The curve showing the foam lather formation sometimes produces a peculiar course. In view of the nephelometric determinations it is very plausible to accept the first part of Curve 10 (which may be extended as has been indicated in Fig. 8) to correspond with a lather formation belonging to a composition of $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$. The last part (Curve 10a) may be thought to correspond to a composition of $5\,CaOl_2 \cdot 3\,NaOl$, because it is plausible that another composition will correspond with a different lather formation. Possibly the composition of the colloidal calcium oleate changes while the determination is going on. The curve reflecting the foam stability will have to change from 10 to 10a when the composition alters. This explanation can be made clearer by looking at Fig. 8a. The extended first part of Curve 10 fits into these figures. The composition $5\,CaOl_2 \cdot 3\,NaOl$ will correspond to another curve passing the point 10a.

d. Finally the colloid will flocculate at 50 and 100 mmol NaCl/100 ml. The formating of a foam lather ceases nearly altogether (Curves 11 and 12, Fig. 8).

b. *Determinations in water whith different degrees of hardness*

At 1.8 p.p.m. (0°10 DH) the same phenomena appear as at 20 p.p.m. (2°18 DH). However the changing of the composition of the calcium oleate has now been speeded up. It develops at a lower NaCl concentration. This causes the curves in Fig. 10, which are analogous to Fig. 8, to jump more frequently to a different curve belonging to another composition. It is clearer in Fig. 10a, which is analogous to 8a. Obviously points corresponding to a certain composition of the calcium oleate are situated upon one line (another line belongs to another composition) each demonstrating the dependence of the lather formation of that composition on the NaCl concentration. All these lines are nearly parallel to each other. As

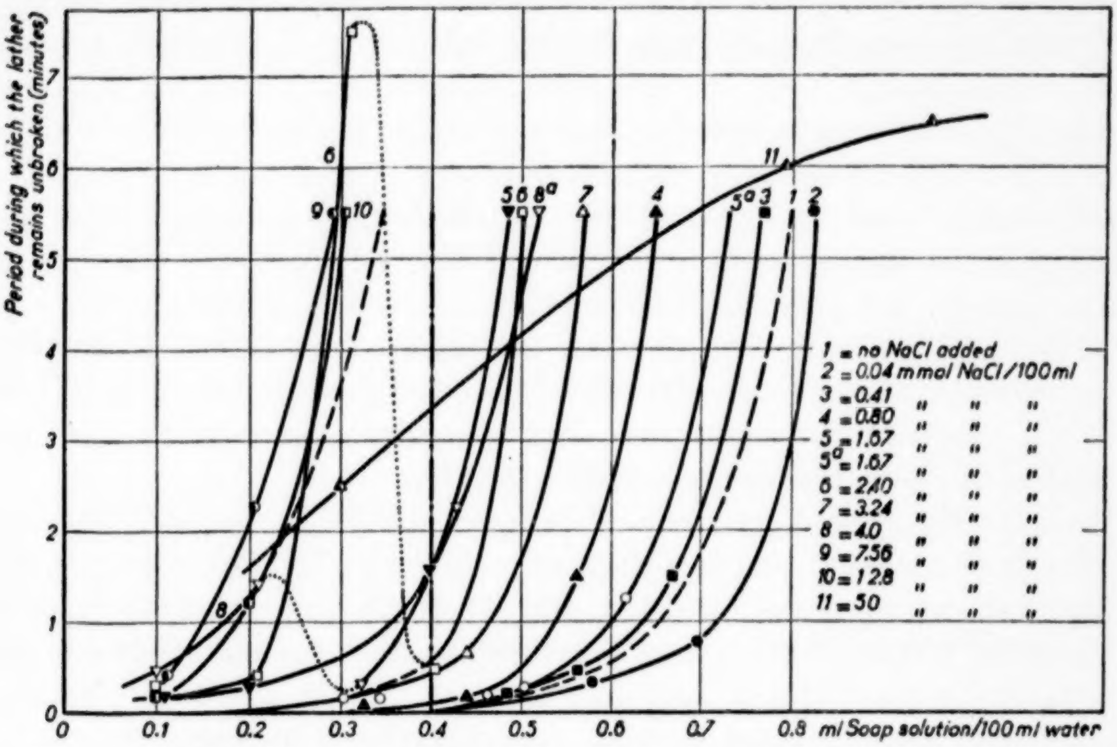


Fig. 10. Sodium chloride influencing the hardness measurements at 1.8 p.p.m.

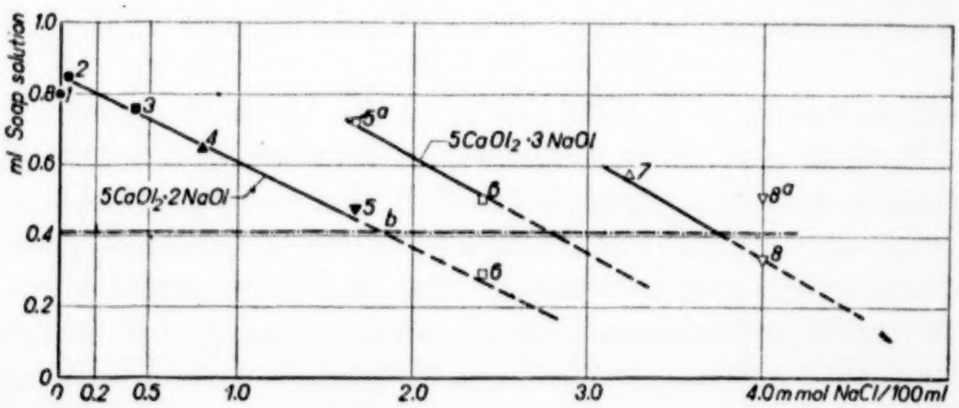


Fig. 10a. Sodium chloride influencing the hardness measurements at 1.8 p.p.m.

soon as a composition of $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$ is possible a very slight rise of the NaCl concentration will cause complexes containing yet more sodium oleate to be possible. Nephelometric measurements at a hardness of 1.8 p.p.m. (0°.10 DH) show that on addition of about 10 mmol NaCl/100 ml the colloidal precipitate contains about as much sodium as calcium oleate. Finally the colloid will flocculate at about the same NaCl concentration as appeared to be necessary at 20 p.p.m. (2°.18 DH).

The influence of NaCl was also examined at 2.7 and 4.5 p.p.m. $CaCO_3$. The results were like those described.

c. *Connections between the determinations described before*

To summarize the influence of NaCl at divergent degrees of hardness it is for example possible to deduce from Figs 8a and 10a which value the NaCl concentration should have in order that a 5 minutes stable lather will be formed just as all calcium has been precipitated as $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$. This is represented by the points *a* and *b* in these figures. The corresponding NaCl concentrations are given in Fig. 11 depending on the hardness. The points *c* and *d* are results gained analogue to *a* and *b* at resp. 2.7 and 4.5 p.p.m. (0°.15 and 0°.25 DH).

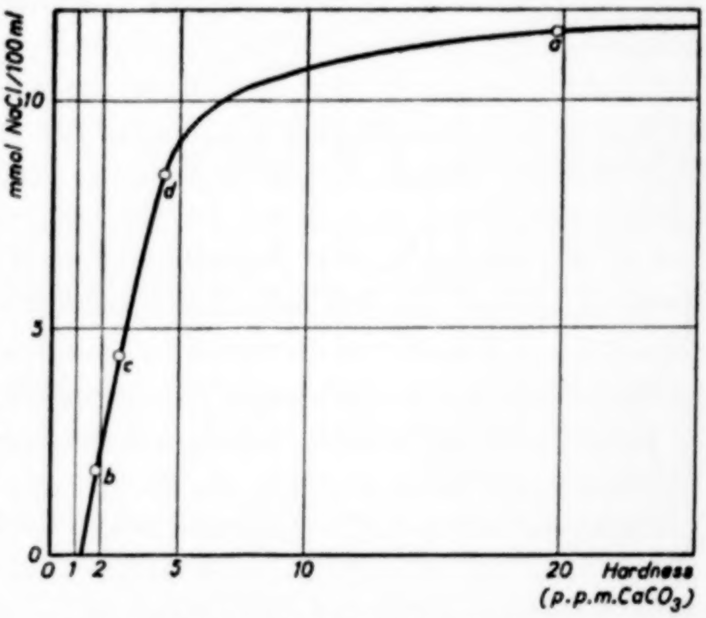


Fig. 11. Addition of NaCl entailing the formation of a lather with a durancy of 5 minutes as soon as all calcium hardness has been precipitated

In hard waters the influence of NaCl upon the formation of the lather appears to be practically the same. At low degrees of hardness however (< 5 p.p.m.) a much lower NaCl concentration gives rise to a relatively sooner stable lather. Thus the NaCl influence is much greater in that case.

It has to be expected (by extrapolating the curve) that a 5 minutes stable lather will be formed without an excess of sodium oleate and without an addition of NaCl at a hardness of 1.2 p.p.m. (0°.07 DH). It is possible to believe it to be caused by the NaCl liberated by the reaction.

The NaCl not only influences the stability of the lather as has been described before. There may also be an influencing of the changing from $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$ to $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$. This change occurs approximately at points *a, b, c* and *d*, so that Fig. 11 practically demonstrates the relation. If this change of composition should take place at a defined NaCl concentration for each degree of hardness, it would be possible to trace a useful curve in Fig. 11. However this is not so. The changing is dependent on retardations, which are demonstrated by an increase of the NaCl concentrations in such a way that for a specific hardness the chance that $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$ is formed decreases while the change that $5 CaOl_2 \cdot 3 NaOl$ is formed increases. It may be stated from Figures 8, 8a, 10, 10a and such like that in the circumstances of *b* mostly $5 CaOl_2 \cdot 3 NaOl$, while in those of *a* more often $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$ is present. In a general sense the composition is always $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$ at a hardness of about 20 p.p.m. (2°18 DH) where the curve (Fig. 11) is nearly horizontal, and the NaCl concentration is of such a degree that a lather lasting for a period of 5 minutes is made just when all the calcium has been precipitated. This is not so for the downwards branch of the curve. The chance that $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$ will be formed is much weaker in these circumstances.

What are the consequences? If calcium oleates differing from $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$ possibly precipitate at low degrees of hardness and if a lather lasting 5 minutes need not necessarily be brought about by $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$, then the hardness of the water sample cannot be derived from the soap consumption straight away. This may be expected at a hardness of about 2 p.p.m. (0°1 DH) and lower. Therefore the first graph of Fig. 5 cannot, strictly speaking, be compared with the other ones.

For the nephelometric determinations it is the same. Here the break moves away. Therefore the position of the break no longer determines a certain hardness. At very low degrees of hardness ($<$ 1.2 p.p.m. 0°07 DH) often no distinct break in the curve can be distinguished, (see also Fig. 3), perhaps because not only the change $5 CaOl_2 \cdot 2 NaOl$ to $5 CaOl_2 \cdot 3 NaOl$ but also $5 CaOl_2 \cdot 3 NaOl$ to $5 CaOl_2 \cdot 4 NaOl$ etc. takes place.

Because of this it is not possible to determine degrees of hardness, lower than 2 p.p.m. (0°1 DH), by the usual method according to CLARK, without admitting very important relative deviations.

3. Alcoholic calcium chloride solutions

Since sodium chloride nullifies the lather formation by dehydrating and flocculating the colloid, alcohol must have a similar effect (see also N. LEMARCHANDS AND KHOA LE VIET[16]). Therefore experiments were carried out with different amounts of added alcohol. A few alcohol appeared not to influence the curve as a whole; or if it did, it was only very slightly. At last the sol is dehydrated (by 5–10% alcohol). Then the lather formation is very bad (Figs 12 and 13). It corresponds to the effect of 50–100 mmol NaCl/100 ml.

Concerning the difference between the influence of NaCl and alcohol, the latter has no lather stabilising properties and will not change the composition of the colloidal precipitation. The described influences give ample evidence that the precipitation is colloidal, and stabilisation of the lather with greater amounts of

NaCl cannot be ascribed to partial dehydratation as otherwise alcohol would have a similar effect.

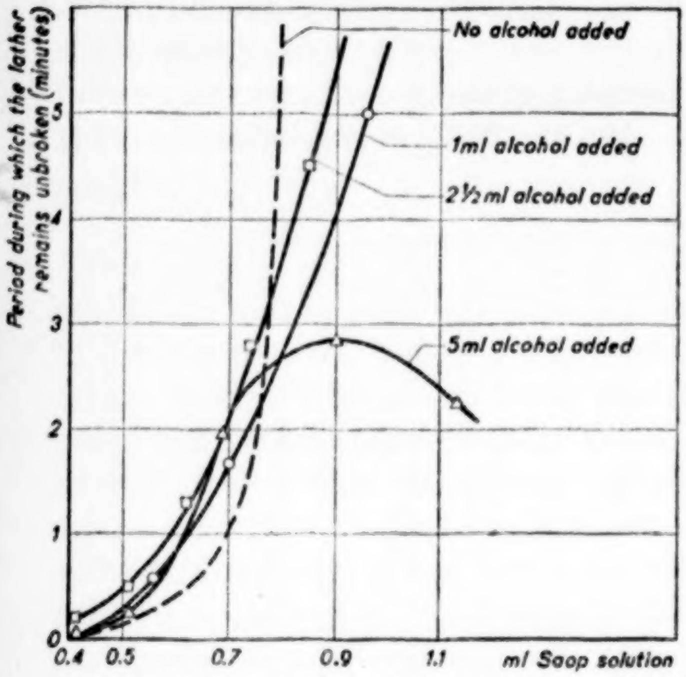


Fig. 12. Influence of alcohol at 1.8 p.p.m. $CaCO_3$

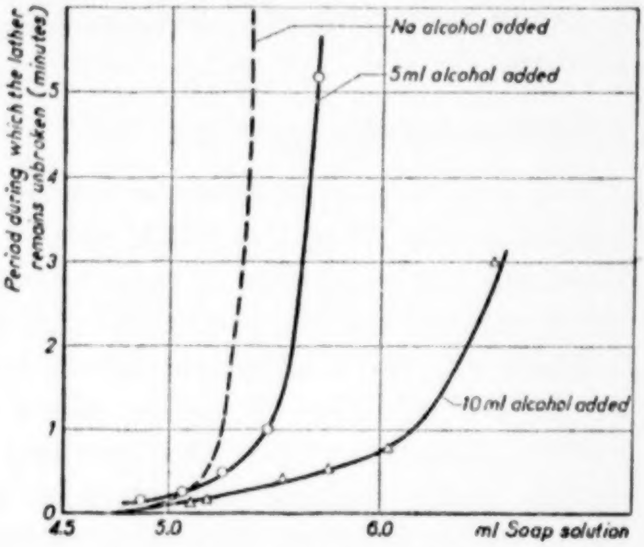


Fig. 13. Influence of alcohol at 20 p.p.m.

4. Measuring pure magnesium chloride solutions

a. *Nephelometric method*

The nephelometric determination in water containing $MgCl_2$ was more difficult than in water containing $CaCl_2$. The p_H has to be somewhat greater; amply 9. This makes the turbidity which is dependent on time increase more rapidly. Besides, to prevent the curve diverging too much from the horizontal after the colloid has been precipitated, one has to carry out the determinations more rapidly and cannot wait such a long time as in the case of the $CaCl_2$ sample after each addition of soap solution. The speed with which the magnesium oleate colloid is formed is however slower than of the calcium oleate. Because of this it would be better to prolong the waiting time to let the oleate precipitate completely. These two claims are contrary to each other. Hence it is necessary to allow exactly that time between the soap addition and the reading of the result of the nephelometer as is needed to acquire the most useful curve. This did not appear to be the same for all degrees of hardness. On the average 3 minutes was waited, but at 39.0 p.p.m (2°18 DH) 2 minutes proved to be a better time and at very low degrees of hardness 5 minutes. Neither the stability of the colloid nor the turbidity are very good at higher degrees of hardness and therefore it is not necessary to wait such a long time for the formation of magnesium oleate. At very low degrees of hardness the case is just reversed. It was quite difficult to carry out the determination at about 20 p.p.m. (1°12 DH) as both influences are fairly effective in this region.

The result of the determination was the same as the result of those carried out in water samples containing calcium chloride; an average of $5\,MgOl_2 \cdot 2\,NaOl$ precipitates. The lowest hardness that could be measured was about 3.2 p.p.m. (0°18 DH). If the hardness is still lower one obtains a very slight turbidity the composition of which can not be fixed (like sample containing calcium in an amount less than 1.2 p.p.m. (0°07 DH); and so no $5\,MgOl_2 \cdot 2\,NaOl$ is precipitated at that hardness.

b. *Method according to* CLARK

The behaviour of magnesium solutions was exactly the same as that of calcium solutions concerning the initial rising of the easily bursting lather composed of large bubbles producing a cavernous dashing and concerning the more stable lather of small bubbles produced by an excess of sodium oleate without any noise.

There was also a difference. At the beginning small lather bubbles were formed at the first addition of sodium oleate to the $MgCl_2$ solution which had a pure watery appearance up to that moment. No noise was heard. After a little while during which shaking took place as usual, it passes into a cavernous dashing lather of big bubbles. This lapse of time was (for the same amount of sodium oleate) greater as the magnesium concentration was smaller. It came to about 15 sec at 20 p.p.m. (1°12 DH) and about 1 minute at 3.5 p.p.m. (0°2 DH). The phenomenon points to a small formation velocity of magnesium oleate (see also BROWN AND VILLARUZ[3] and G. G. TOWN[25]). In the beginning free sodium oleate is present in the solution. The determination of the so called ghostpoint, examining the amounts of calcium and magnesium separately, is probably connected with this effect.

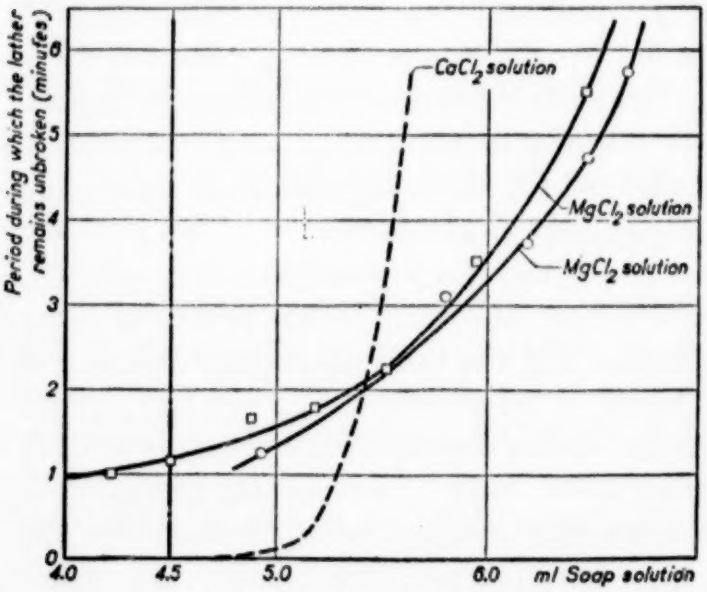


Fig. 14. Titration of hardness according to CLARK at 20 p.p.m.

The curves made up with $MgCl_2$ solutions are different from those made up with $CaCl_2$ solutions (Fig. 14). Firstly the formation of a lather starts before all the magnesium has been precipitated, while the stability increases little by little. There is also no obvious break in the curve. The gradual rise in the curves involves the greater amount of soap solution that is needed to form a lather lasting for 5 minutes though the magnesium solution causes a lather with a short durancy before a calcium solution of the same hardness would give rise to it. This is in agreement with some other investigators, a.o. MOTTL[20].

References p. 357.

Because of the nephelometric examinations the p_H of the water sample was made 9.

Also several other investigators point out that the p_H of the water containing magnesium has to be greater than the p_H of water containing calcium.

With at higher p_H the soap solution used to reach a good lather was continually smaller (Fig. 15). This also resembles the behaviour in calcium water samples.

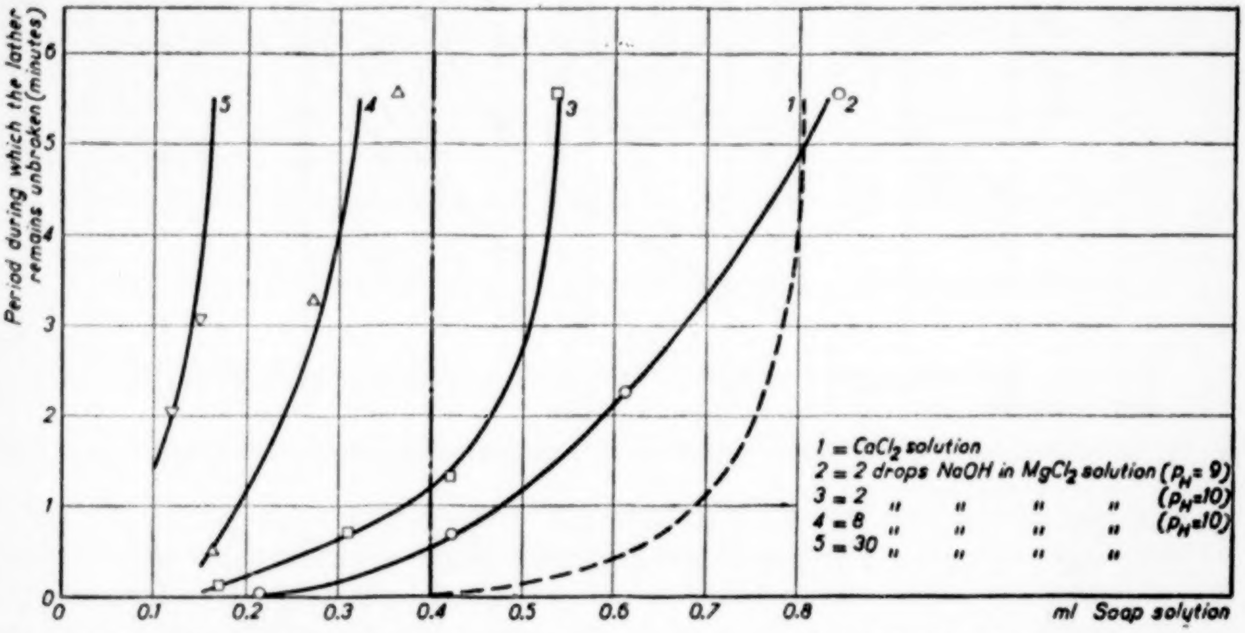


Fig. 15. Sodium hydroxide influencing hardness measurements in $MgCl_2$ solutions at 1.8 p.p.m.

5. Magnesium chloride solutions containing sodium chloride

a. *Concerning the measurements*

The influence of NaCl was examined on magnesium chloride solutions of different degrees of hardness just like the investigations on calcium chloride solutions. The results are put down in the Figs 16–19, the first two corresponding with the Figs 8 and 10; the following one with the Figs 8a and 10a and the last one with Fig. 11, representing an analogue summary.

Figs 16 and 17 both represent the relation between the formation of a lather and the amount of soap solution added for different NaCl concentrations. At 12.5 p.p.m. (0°70 DH) (Fig. 16) there appear to be no discontinuities; at a lower hardness (especially at 9,0 p.p.m. (0°50 DH) (Fig. 17) however the curves do not always show a plain form. They seem to change to another composition during the determination analogue to Curve 10 in Fig. 8. All the same the whole does not display the same character as in the case of the calcium hardness. Preparatory to going on with this subject we prefer to discuss some other figures.

Fig. 18 demonstrates the influence of the NaCl upon the criterion of the determination, the lather with a durancy of 5 minutes at 20; 12.5 and 9.0 p.p.m.

(1°12; 0°70 and 0°50 DH). The points indicating the NaCl concentration entailing a good lather with a durancy of 5 minutes as soon as all magnesium has been precipitated, are mentioned as *p*, *q* and *r*, analogue to points *a*, *b*, *c* and *d* in the figures concerning the calcium chloride solutions. These points are marked in Fig. 19. It proves to be unnecessary to add NaCl at 3.2 p.p.m. hardness (0°18 DH) to obtain a lather with a 5 minutes durancy as soon as all magnesium has been precipitated. It proved to be possible to carry out a determination at this critical hardness, though such a determination was impossible when carried out

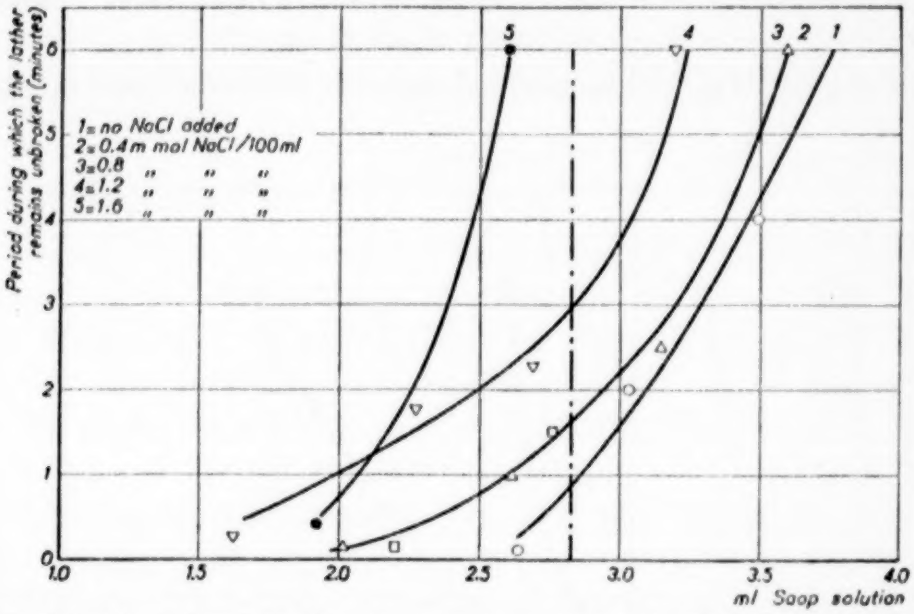


Fig. 16. Sodium chloride influencing hardness measurements in $MgCl_2$ solutions at 12.5 p.p.m.

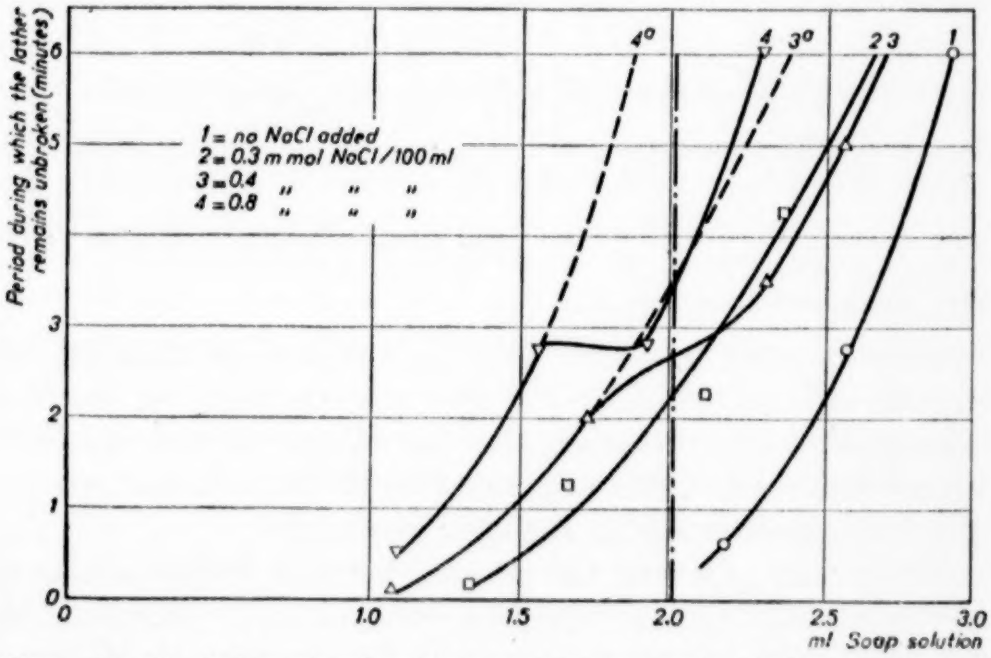


Fig. 17. Sodium chloride influencing hardness measurements in $MgCl_2$ solutions at 9.0 p.p.m. $CaCO_3$

with a calcium chloride solution. The result affirmed the above. It proved to be the limit of the determination as no good nephelometric determination could be carried out at a hardness lower than 3.2 p.p.m. (0°.18 DH) in accordance with

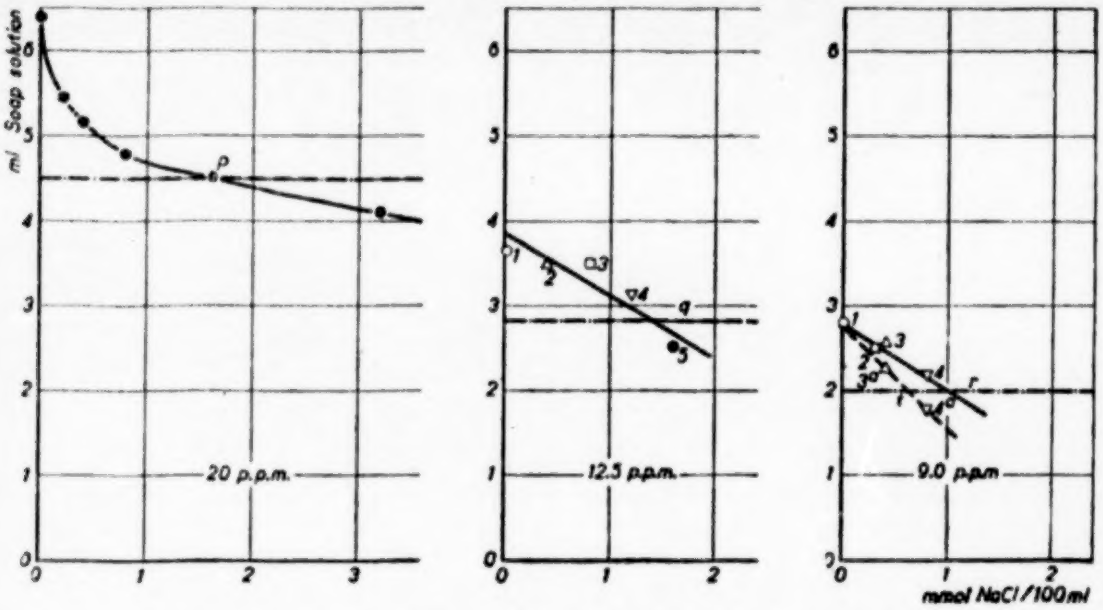


Fig. 18. Sodium chloride influencing some Mg-hardness measurements

the results for calcium solutions. Magnesium oleate we may safely say is much better soluble than calcium oleate which precipitates at 1.2 p.p.m. (0°.07 DH).

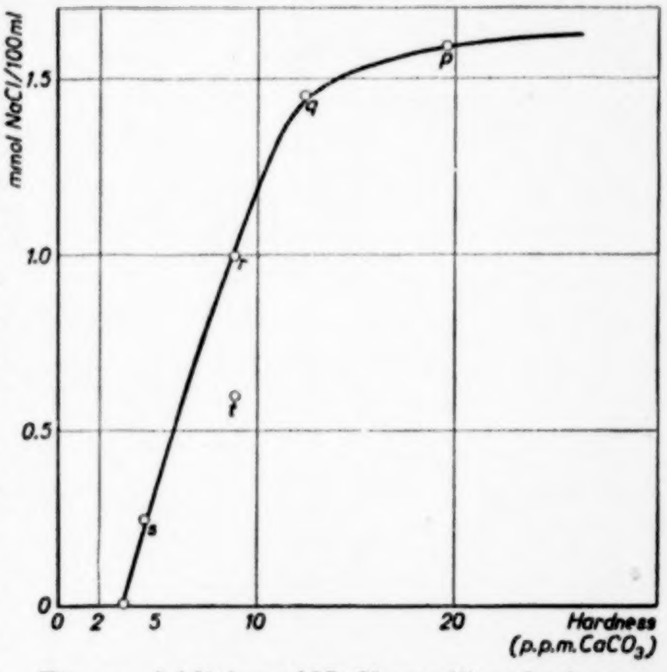


Fig. 19. Addition of NaCl entailing the formation of a lather with a durancy of 5 minutes as soon as all magnesium hardness has been precipitated

It must be remarked that point t in Fig. 18 is not situated on a smoothly flowing line with the other points in Fig. 19. Nephelometrically the composition proved to be $5\,MgOl_2 \cdot 2\,NaOl$ at 5 p.p.m. (0°.28 DH). The points *p* and *q* are undoubtedly determined at this composition. Therefore, when the results of the discontinued curves of $MgCl_2$ solutions would be interpreted in the same way as the calcium curves due objections could be brought forward. After all the character of the discontinuity is obviously different for calcium (Fig. 8, Curve 10) and magnesium (Fig. 17, Curves 3 and 4). For calcium either the normal course or a definitely pronounced maximum appeared. There is an abrupt change between these two possibilities. For magnesium on the other hand there appears to be a fluent change from the normal course (Fig. 17, Curve 1) via a slight bend (Curves 2 and 3) to an explicit bend (Curve 4) at distinct NaCl concentrations. A pronounced maximum was never found. Moreover the phenomenon is reproductive and does not make the impression to be subject to retardations. Therefore it is difficult to interpret the influence of NaCl on magnesium chloride solutions in the same way as on calcium chloride solutions in connection with the eventual change to other compositions. If however it is interpreted that way all the same a discontinuity like point *t* in Fig. 19 may be expected to appear. If we do not apply the same interpretation as we did for calcium solutions then point *r* may be used. This point fits very well into Fig. 19.

b. *The results compared with those of the calcium chloride solutions*

The influencing of magnesium solutions by NaCl is somewhat different from the influencing of calcium solutions. At 20 p.p.m. (1°12 DH) calcium (Fig. 8) small NaCl concentrations cause the amount of soap solution needed to be increased. At greater amounts of NaCl however it diminishes to such an extent that lather will be formed before all calcium has been precipitated.

For magnesium solutions the initial increase in the amount of soap needed not occurred. Even a small amount of NaCl diminishes the amount of soap solution needed. The pronounced maximum is also never present, and it is remarkable that there appears to be a lather formation without an addition of NaCl before all magnesium has been precipitated.

Because this exceptional behaviour of calcium oleate for different NaCl concentrations seemed due to a change in the charge of the calcium oleate sol, electrophoresis measurements were carried out in these sols with divergent amounts of NaCl, as has been related formerly (II c 2a 4).

Indeed the change in the NaCl influence coincided with the nihilation of the negative charge of the calcium oleate sol.

In corresponding measurements magnesium oleate already appeared to be discharged without any NaCl being added as could be expected on account of its relation with calcium. Even if the magnesium oleate itself were charged negatively, the NaCl formed at the titration seems to be sufficient to discharge it.

It is now clear that magnesium oleate can be compared with calcium oleate solutions that contain more NaCl than is necessary for the discharge. Not only the lack of a clear break and the formation of a lather before everything has been precipitated, as referred to, but also the influence of a greater p_H etc., (an ameliorating process after a deteriorating one at the beginning when calcium is present; when magnesium is present an immediately ameliorating of the lather formation) corresponds to it evidently. So on calcium and magnesium oleate the influence of NaOH, added to obtain a higher $p_H$value must be identical with the influence of the NaCl.

III. SOME SUGGESTIONS CONCERNING THE BACKGROUND OF THE RELATED PHENOMENA

In general lather is formed when a surface-active compound in water is shaken or when air is bubbled through a solution. Soap is such a compound in a solution of water. It is chiefly dissolved as a colloïd, as micells, and only in a very diluted solution as a real solution, as molecules or ions. The character and the behaviour of the colloid strongly influence the stability of the lather. We will consider this more closely.

The lather of a solution of sodium oleate does not only consist of pure NaOl and water, but appeared also to contain HOl, oleic acid, even when the solution is neutral or slightly alkaline. The composition was usually found to be about $NaOl \cdot 0.61\ HOl$[15], if the value of the solution was very high then the percentage HOl would be less[19]. This is perhaps the reason why the formation of a fine lather is much worse at such a p_H[11]. We now found that the earth alkaline oleates not only consist of just earth alkaline oleate, but that they have the composition $CaOl_{2,4}$, even when there are still dissolved earth alkaline ions present (see II c 1a and 4a).

Because of this one must conclude that the micell has the following structure:

$$\boxed{\begin{array}{ll} CaOl_2 & NaOl \\ & HOl \end{array}}\ Ol^-$$

the Ol^- representating the negative charge of the colloid. We have simplified the notation of it by neglecting the eventual presence of HOl and have written $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$ instead of $5CaOl_2 \cdot 2(NaOl + HOl)$.

The stability of the colloid itself strongly influences the lather formation. As will be known, the stability of a hydrophylic colloid is determined by the presence of a water layer around the micells and by the charge of the micells, located at the boundary between the proper micell and the immobilised water layer, bringing about the so called ξ-potential. The potential decreases when moving away from the boundary with potential ξ towards the solution because of an electric field, caused by the charge of the colloid. The value of the potential at the boundary waterlayer/solution is called the ζ-potential. The colloid is called "charged" when the thickness of the water layer and the gradient of the potential inside the water layer are of such a nature that the ζ-potential is still noticeable.

Experiments with alcohol showed that the lather formation was not influenced by the addition of alcohol and the (not yet completed) dehydratation which accompanies this addition. This holds good till the alcoholic concentration has increased so much that the colloid flocculates due to complete removal of the water layer. As will be known alcohol does not attack the charge of the colloid.

Thus the strong influence of an addition of NaCl at concentrations far lower than those causing flocculation, cannot be imputed to dehydratating action (NaCl also possesses this influence on a colloid), but to the changes brought about by the course of the potential; especially the changes of the ζ- and ξ-potentials.

The relation between lather formation and NaCl concentration proved to have a minimum. The lather was less stable when the calcium oleate had just been discharged. The lather not only becomes stabler as the negative charge of the calcium oleate increases but also as the NaCl concentration of the already discharged colloid becomes larger. Not only the potential on the wall of the hydrated particle (ζ-potential), but also the potential on the boundary particle/water layer (ξ-potential) seems to play a part.

The lather formation could possibly be considered as a superposition of the influences of these two potentials.

The ζ-potential decreases with an increasing NaCl concentration. At a certain NaCl concentration it will be nihil, corresponding to the decreasing lather stability in the beginning.

Once the ζ-potential is nihilated, the ξ-potential also starts decreasing. However the changing of the inner (that is to say inside the layer of immobilized water) potential causes an increase in the stability of the lather.

Apart from these two potentials yet another phenomenon plays a part according to the literature[26]; the counterions exhibit an attaching action (φ), which will increase with an increasing NaCl concentration.

All this is represented graphically in Fig. 20, which has no quantitative significance apart from that.

The increasing stability of the lather (connected with the decreasing ξ-potential) may be made acceptable by considering the lather formation to be better if the Na^+ ions are concentrated towards the inner wall of the particle because then the calcium oleate is better protected from the outside by the Na^+ ions and looks slightly more like sodium oleate. This conception is also in harmony with the fact, that calcium oleate itself never forms a stable lather as long as it is still "charged" (has a notable ζ-potential). The lather formation starts when an excess of sodium oleate is present in the solution (II C 1 b). From the outside "discharged" calcium oleate particles slightly look like sodium oleate ones because many Na^+ ions are attached to the wall of the particle itself due to the very high NaCl concentration, which decreases the ξ-potential. Because of this it is possibly able to

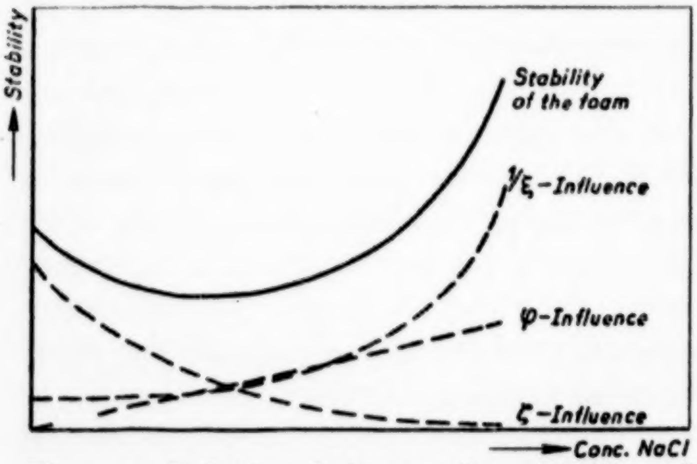


Fig. 20. Relation between the stability of the lather and the NaCl concentration of the solution

form a lather on its own before all calcium has been precipitated. Evidently this phenomenon needs the presence of a certain Na^+ concentration sufficient to discharge the colloid.

Mainly by experiments on calcium oleate it was proved that for the colloidal precipitate itself the composition was usually $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$, which however may sometimes be $5\,CaOl_2 \cdot 3\,NaOl$. Variation in the watery surroundings does not improve a gradual but a sudden change from $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$ to $5\,CaOl_2 \cdot 3\,NaOl$. We are therefore inclined to suppose that calcium oleate precipitates in the form of a double-salt, analogue to some salts of ferrocyanide[27]. It is reproduced in Fig. 21.

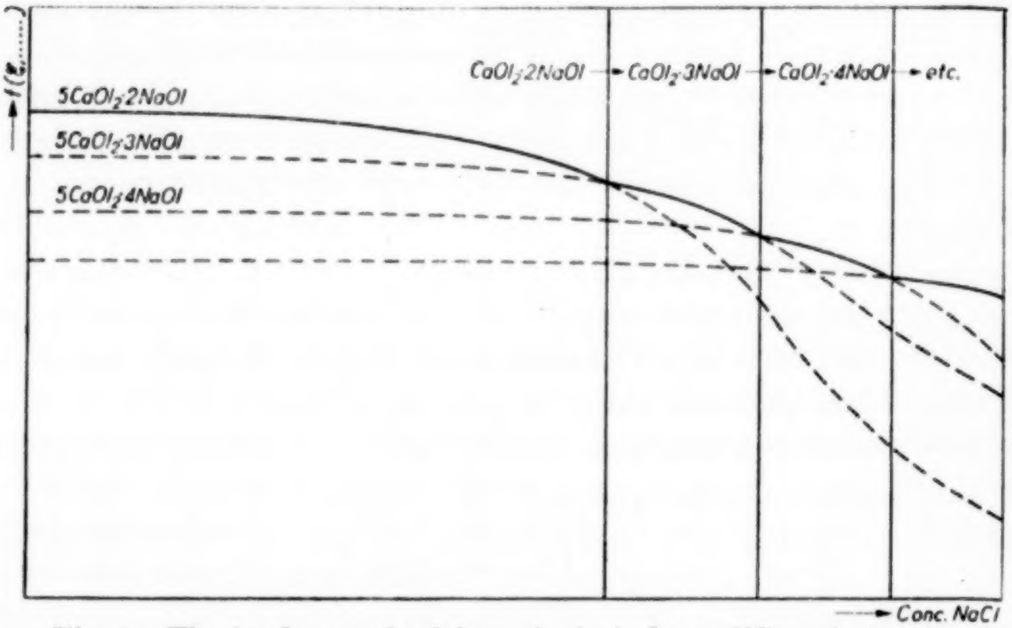


Fig. 21. The tendency of calcium oleate to have different structures

In circumstances resembling the sudden change in the composition of the double-salt a similar change in the stability of the lather was measured. This change was too considerable to be interpreted by the decreasing of the amount of sodium oleate in the solution. The slope of the curve in Fig. 21 could be a measure for the stability of the lather. Therefore the character of the colloid appears to have an important influence on the lather forming qualities of the solution. These phenomena could be seen more clearly in the calcium than in the magnesium salts.

IV. WHICH ERRORS CAN BE MADE WHEN DETERMINING THE HARDNESS ACCORDING TO CLARK?

It is very important of course, to know the errors that can be made in several circumstances. We will not trace the errors at high degrees of hardness (see for example MOTTL[20]), but restrict ourselves to the sources of mistakes playing a part at degrees of hardness lower than 20 p.p.m. (1°12 DH; 2°0 FH). Before discussing this we would like to remark that already MOTTL[20] noticed that at

References p. 357.

degrees of hardness of about 10 p.p.m. (0°56 DH; 1°0 FH) the behaviour of Ca^{+2} and Mg^{+2}-salts with respect to the formation of a lather with a lasting time of 5 minutes are much more identical than at higher degrees of hardness. Therefore this will not be such an important source of mistakes.

At degrees of hardness less than 20 p.p.m. (1°12 DH) the concentration of NaCl or other alkaline salts may influence the determination of the hardness according to CLARK. The lower the hardness the greater is the effect of mutually little differing NaCl concentrations of the water sample on the determination of the hardness. However, what extent has the error? There are two sources of mistakes to trace. First there is an error originating from the influence of NaCl upon the colloidal earth alkaline oleate as such; and then there is one from the change in the composition of the earth alkaline oleate caused by the NaCl. Normally in boiler feed water etc. NaCl concentrations up to 0.3 mmol/100 ml occur. We will therefore trace the size of the error when the NaCl concentration varies 0.1 mmol/100 ml.

At 20 p.p.m. (1°12 DH), the greatest hardness we will trace, the error proves to be much more important for small NaCl concentrations than for more concentrated solutions as may be concluded from Fig. 8a. A NaCl concentration of 0.1 mmol/100 ml less brings about a surplus use of soap solution of about 0.1 ml at point 3 and of about 0.005 ml at point 7 (of Fig. 8a), resp. corresponding with errors of 2% and 0.1%. Addition of 2½ mmol NaCl to 100 ml water sample therefore will increase the accuracy of the determination considerably at such a hardness. When the water contains $MgCl_2$ the influence of NaCl is much greater compared with a $CaCl_2$ solution (in spite of an addition of NaCl the error yet amounts to about 0.5 %).

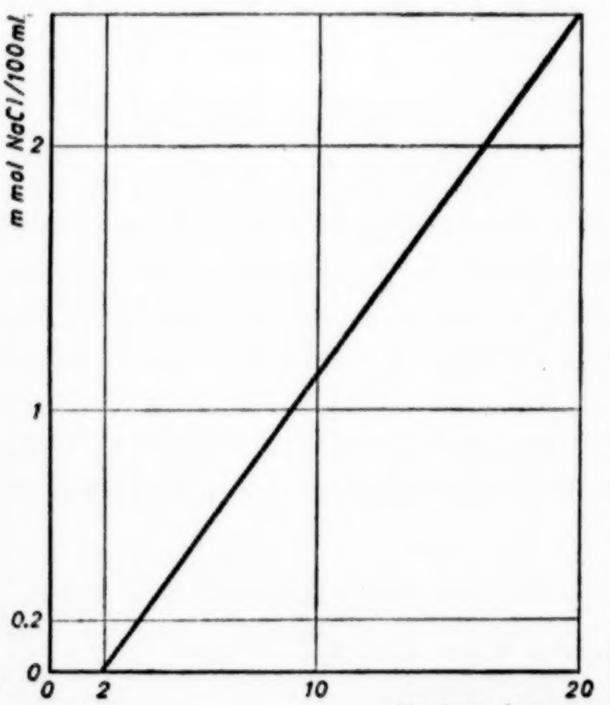


Fig. 22. Amount of NaCl added (explanation in text)

On account of this, this error may be practically eliminated by determining the hardness in the following way. First the hardness may be determined as usual (it has to be accurate to 1 p.p.m., 0°05 DH). Then an amount of NaCl as plotted in Fig. 22 may be added to another water sample. Another determination may also be carried out on this sample, of course using another "gauge graphic" to interpret the results. The error at different degrees of hardness for a variation of 0.1 mmol NaCl/100 ml has been plotted in Fig. 23. The determination appears to be very accurate for this source of mistakes at degrees of hardness more than 5 p.p.m. (0°.3 DH). For degrees of hardness lower than 5 p.p.m. (0°.3 DH) however the influence of NaCl cannot be neglected anymore, it proves to become quite considerable as the hardness becomes lower.

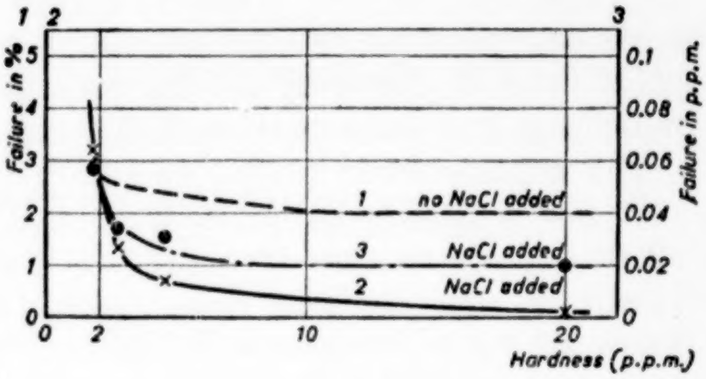


Fig. 23. Error at different degrees of hardness by varying the NaCl concentration 0.1 mmol/100 ml

At such low degrees of hardness yet another very important effect of the influence of NaCl upon the colloid becomes noticeable; the composition of earth alkaline oleate can be different for different NaCl concentrations, there can even be a difference for the same NaCl concentration at different times. This error amounts to 30% at degrees of hardness from 20 to 2 p.p.m. (1° to 0°.1 DH) and can be still greater at very low degrees of hardness. In practical circumstances however it will only occur at degrees of hardness lower than 5 p.p.m. (0°.3 DH). This effect brings about the excessive inaccuracy of the determination of hardness according to CLARK at extremely low degrees of hardness, up to 3 p.p.m. (0°.2 DH). The presence of a fairly large amount of magnesium salts acts very unfavourable. *Therefore one has to compute the accidental error at 30% for the determination of degrees of hardness lower 5 p.p.m. (0°.3 DH). At higher degrees of hardness the determination may be carried out quite accurately (error $< 1\%$).*

The mistakes can be avoided for the greater part by determining the hardness in the following way. If the hardness is lower than 5 p.p.m. which is possibly established by a preliminary determination, so much concentrated $CaCl_2$ solution has to be added to the 100 ml water sample as to give it a hardness which exceeds 5 p.p.m. The concentrated $CaCl_2$ solution has to be added by a microburet or pipet to ascertain a known amount. The result of the determination according to CLARK has now to be corrected with this amount of calcium. In spite of such a "remainder after subtraction determination" the accuracy is greatly increased. If the concentration of the alkaline salts of the water sample is approximately known, as will usually be the case, a gauge curve corresponding to it can be made with the aid of standard solutions containing the same alkaline concentration. The determination carried out in this way, as will be described more precisely afterwards, is very reliable, the errors amounting to only 0.02 p.p.m. (0°.01 DH).

If the hardness is due only to calcium salts, and hardly any magnesium is present, it is not necessary to add $CaCl_2$ for a hardness of about 2 to 5 p.p.m. In this special case as occurs in the lime soda phosphate softening, a concentrated $CaCl_2$ solution need only be added to the 100 ml water sample if the hardness is lower than 2 p.p.m.

Of course not only al ather with a 5 minutes durancy but also other criteria could be chosen, for example the very beginning of the lather formation or a lather lasting only some minutes. No important amelioration can be obtained this way. It is even desirable to keep to a lather lasting quite a long time as a criterion in the determination, in order to be less hampered by if the important error which plays a part at extremely low degrees of hardness and which is brought about by the change in the composition of the earth alkaline oleate.

The nephelometric method of measurement cannot help us in determining very low degrees of hardness. In the first place, if the composition of the earth alkaline oleate changes then the final point of the determination moves away (about 8% when changing from $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$ to $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$), and secondly below 1.8 p.p.m. hardness (0°.1 DH) no measurements whatsoever can be made because the earth alkaline oleate does not precipitate at all.

If it is necessary to determine the hardness of water containing a great amount of Na^+ ions one has to correct the gauge curve or use a suitable one. Here too only below 5 p.p.m. (0°.3 DH) an accidental error of 30% may be expected.

SUMMARY

1. The determination of low degrees of hardness in water according to the usual methods does not yield satisfactory results. Therefore an investigation was carried out with a soap solution of sodium oleate according to **Clark**; and also nephelometric measurements were made.

2. Measurements were carried out at degrees of hardness from 0.5 to 39.0 p.p.m. (*i.e.* 0°.05–3°.9 FH; or 0°.03–2°.18 DH), made out of pure calcium chloride solutions, at different p_H values; also with calcium chloride solutions containing NaCl and alcohol. Magnesium chloride solutions were investigated in the same way.

3. The calcium oleate, that precipitates when the hardness is determined, has a composition of $5\ CaOl_2 \cdot 2NaOl$. The magnesium oleate has a corresponding composition. Dependent on the circumstances also $5\ CaOl_2 \cdot 3NaOl$ and calcium oleates containing yet more sodium oleate may be formed. This phenomenon occurs especially at very low degrees of hardness.

4. No turbidity of calcium oleate arises when precipitation takes place at degrees of hardness lower than 1.2 p.p.m. $CaCO_3$(0°.07 DH). Magnesium oleate does not precipitate at degrees of hardness lower than 3.2 p.p.m. (0°.18 DH).

5. As a result of the phenomenon referred to in point 3 the determination according to **Clark** for degrees of hardness below 5 p.p.m. $CaCO_3$(0.°3 DH) are only reliable if very important errors (up to 30%) are tolerated. In order to determine these degrees of hardness it is therefore advisable to add so much concentrated $CaCl_2$ solution as to reach a handy hardness of the water sample.

RÉSUMÉ

1. Le dosage de la dureté de l'eau lorsqu'elle est faible, suivant les méthodes usuelles, ne donne pas de résultats satisfaisants. C'est pourquoi l'on a exécuté des essais à l'aide d'une solution de savon d'oléate de sodium, suivant **Clark**; en outre, des dosages néphélométriques ont été faits.

2. Pour des duretés variant de 0.5–39.0 p.p.m. (c'est-à-dire 0°.05–3°.9 FH; ou 0°.03–2°.18 DH) on a fait des mesures de solutions pures de chlorure de calcium à différents p_H; on a fait de même pour des solutions de chlorure de calcium contenant du NaCl et de l'alcool. Des solutions de chlorure de magnésium ont été également examinées.

3. L'oléate de calcium qui précipite lors de la mesure de dureté est composé comme suit: $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$.

L'oléate de magnésium a une composition analogue. Suivant les conditions, il est possible qu'il se forme un précipité de la constitution $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$ ainsi que d'autres oléates de calcium contenant plus d'oléate de sodium. Ce phénomène se présente surtout en cas de duretés très faibles.

4. Il ne se produit pas de trouble d'oléate de calcium pour une quantité inférieure à 1.2 p.p.m. $CaCO_3$ (c'est-à-dire 0°07 DH); l'oléate de magnésium ne précipite pas au-dessous de 3.2 p.p.m. (0°18 DH).

5. Ce qui a été mentionné sous 3 entraîne qu'en cas de duretés de moins de 5 p.p.m. $CaCO_3$ (0°3 DH), le dosage suivant Clark n'est possible qu'en admettant des erreurs considérables. Afin de déterminer cette dureté il est donc recommandé d'ajouter une solution de $CaCl_2$ suffisamment concentrée pour obtenir une dureté convenable de l'échantillon.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Bestimmung kleiner Härtegrade in Wasser nach den üblichen Methoden ergibt keine befriedigenden Ergebnisse. Darum wurde eine Untersuchung mit einer Seifenlösung von Natriumoleat nach Clark ausgeführt; auch nephelometrische Messungen wurden unternommen.

2. Messungen wurden bei Härtegraden von 0.5 bis 39.0 p.p.m. (d.i. 0°05–3°9 FH; oder 0°03–2°18 DH.) ausgeführt, und zwar in reinen Kalziumchloridlösungen, bei verschiedenen p_H-Werten; auch Kalziumchloridlösungen, die NaCl und Alkohol enthielten, wurden gemessen. Magnesiumchloridlösungen wurden in gleicher Weise untersucht.

3. Das Kalziumoleat, das bei der Härtebestimmung präzipitiert, hat die Zusammensetzung $5CaOl_2 \cdot 2NaOl$. Das Magnesiumoleat hat eine entsprechende Zusammensetzung. Je nach den Umständen können sich auch $5CaOl_2 \cdot 3NaOl$ und Kalziumoleate, die noch mehr Natriumoleat enthalten, bilden. Dies tritt besonders bei geringen Härtegraden in Erscheinung.

4. Wenn die Präzipitation bei Härtegraden unter 1.2 p.p.m. $CaCO_3$ (0°07 DH) stattfindet, tritt keine Trübung durch Kalziumoleat auf. Magnesiumoleat wird bei Härtegraden unterhalb von 3.2 p.p.m. (0°18 DH) nicht niedergeschlagen.

5. Infolge der unter 3 erwähnten Erscheinung sind Härtegradsbestimmungen nach Clark bei Härtegraden unter 5 p.p.m. $CaCO_3$ (0°3 DH) nur dann zuverlässig, wenn sehr grosse Fehler (bis zu 30%) zugelassen sind. Um diese Härtegrade zu bestimmen, ist es daher ratsam, soviel von einer konzentrierten $CaCl_2$-Lösung zuzufügen, dass eine günstige Härte der Wasserprobe erreicht wird.

REFERENCES

[1] Am. Publ. Health Ass. and Am. Water Works Ass., *Standard methods of Wateranalysis* (1925).
[2] Boutron-Boudet, zie Berl. Lunge: *Chem. Techn. Untersuchungsmethoden*, II^1 (1932) 174.
[3] K. W. Brown and P. A. Villaruz, *J. Am. Water Works Ass.*, 30 (1938) 1021.
[4] C. Bruhns, *Chem. Ztg.*, 53 (1929) 469.
[5] G. Buchner, *Chem. Ztg.*, 16^2 (1892) 1954.
[6] Th. Clark, *Chem. Gazette*, 5 (1847) 100.
[7] M. Franco and M. Rossi, *Ann. chim. applicata*, 31 (1941) 73.
[8] W. Gilges, *Diss.* Bonn., (1931).
[9] A. Heyn, *Öff. Gesundheitspflege*, I (1916) 584.
[10] C. Janssen and G. A. W. Rutgers, *Chem. Weekbl.*, 40 (1943) 114.
[11] A. Jarisch, *Biochem. Z.*, 134 (1923) 163.
[12] Ed. Justin Mueller, *J. pharm. chim.*, (7) 26 (1922) 18.
[13] R. H. Kean and H. Gustafson, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 3 (1931) 355.
[14] H. R. Kruyt and H. S. van Klooster, *Colloids*, (1932) 262.
[15] M. E. Laing, *Proc. Roy. Soc. London*, 109 (A) (1925) 28.
[16] M. Lemarchands and Khoa le Viet, *Ann. Chim. Anal. Appl.* 17 (1935) 5.
[17] H. Liander, *Iva*, (1936) 94.
[18] Mayer and Kleiner, *J. Gasbel.*, 50 (1907) 321 and 353.
[19] J. Mikumo, *J. Chem. Ind. Japan.*, 30 (1927) 22B and 188B.

[20] J. MOTTL, *Chem. Obzor*, 18 (1943) 3.
[21] M. ROSSI, *Ann. chim. applicata*, 31 (1941) 323.
[22] C. D. RUYS, *Chem. Weekbl.*, 11 (1914) 599.
[23] V. SALAG AND J. MUHLBAUER, *Böhm. Bierbrau*, 64 (1937) 429.
[24] SPLITTGERBER, *Mitt. Ver. Groszkesselbesitzer*, 23, 56.
[25] G. G. TOWN, *J. Am. Water Works Ass.*, 21 (1929) 1395.
[26] S. A. TROELSTRA, *Diss.* Utrecht (1941) 138.
[27] H. B. WEISER, W. D. MILLIGAN AND J. B. BATES, *J. Phys. Chem.*, 42 (1938) 945.

Received January 30th, 1948

DETERMINATION OF THE WATER CONTENT OF FOODS

I. INDIRECT DETERMINATION OF THE WATER CONTENT

by

J. F. REITH, D. A. A. MOSSEL, AND J. H. VAN DE KAMER

Central Institute for Nutrition Research T.N.O., Utrecht (Netherlands)

INTRODUCTION

The water content of foodstuffs is of greater importance than might at first be supposed. It is a decisive factor for the keeping quality of numerous edible products, e.g., cereals and dried vegetables. In the food trade it is necessary that the water content of the foodstuffs should be known very accurately. From the analytical point of view the determination of the water content of natural products is of special importance. The determination of every other component must be carried out in conjunction with the determination of the water content of the same specimen; only in that case can the content of any other component be expressed as a percentage of the theoretical anhydrous product, i.e., on "water free" basis. The "air-dried" product however is a bad basis; the water content of this substrate depends upon the humidity of the atmosphere during desiccation.

In course of time numerous determinations of the water content in foodstuffs have been carried out at the Central Institute for Nutrition Research. We hope to record the main facts of our experience in some future articles, but before doing so we consider it desirable to give a general survey of the methods known for the *indirect* determination of the water content.

The indirect determination of water can be carried out according to many principles of which we mention: desiccation; calculation from specific gravity or index of refraction (syrups, juices et al); deduction from conductivity or dielectric constant values. We shall only discuss here the methods deriving from the first principle, which may be classified as follows:

By means of a drying agent	room temperature	normal pressure: .	ordinary desiccator.
		in vacuo:	vacuum desiccator.
	raised temperature	normal pressure: .	MEIHUIZEN's apparatus.
		in vacuo:	PREGL's apparatus.
Without a drying agent	room temperature	normal pressure: .	unsuitable for analysis.
		in vacuo:	unsuitable for analysis.
	raised temperature	normal pressure: .	drying oven.
		in vacuo:	vacuum drying oven.

The advantages and disadvantages of these methods will be discussed from the following points of view:

A. the absolute vapour pressure of the water in the substances to be dried;
B. the absolute vapour pressure of the water in the surrounding air;
C. the behaviour of the other components of the substance to be dried;
D. special causes of errors;
E. the rate of the drying process; requirements of practice.

A. ABSOLUTE VAPOUR PRESSURE OF THE WATER IN THE SUBSTANCE TO BE DRIED

Free water is met with in foodstuffs as a component of solutions, as water of crystallisation in hydrates and as "adsorptive water". We will consider the water in hydrophilic macromolecular substances as a special case.

Solutions in water are of very different nature; they may contain salts, proteins, sugars, and many other substances. The vapour pressure of these saturated or unsaturated solutions is of such an order of magnitude that the water can escape during the drying processes. The vapour pressure of unsaturated solutions increases rapidly with the temperature. The vapour pressure of saturated solutions also increases with the temperature (at least in the temperature range in which water determinations are usually effected) notwithstanding the fact that the solubility in water of most solids increases with the temperature.

If the drying of a *hydrate* proceeds in stages, one of the lower hydrates, in equilibrium with a next one (+ H_2O) at the temperature of desiccation may have a vapour pressure of the same order of magnitude as that of atmospheric moisture.

In this case even small changes in the relative humidity of the atmosphere may essentially change the final state of dehydration and thus considerably influence the results of the water determination.

By "*adsorptive water*" we mean the thin layer of water molecules adhering to the surface of all solids in a water-containing atmosphere. The thickness of this layer depends on the nature of the surface and decreases with decreasing atmospheric water vapour pressure and increasing temperature. STRÖMBERG (1928) determined the thickness of this "water film" at 25° C and relative humidities from 0.20 to 0.80. He found that the film on cleaned glass was 150–350, on quartz 16–65, on platinum 18–140 and on gold 3–23 Å.

The calculated surface area of 1 gram of powder with a sp. gr. of 1, consisting of globules of 0.1 mm radius, is about 3 sq. decimetre. A water film with a thickness of 100 Å over an area of 1 sq. dm weighs 0.1 mg. Thus it is obvious that the quantity of adsorptive water in powders is not always negligible. More complete data and a relevant bibliography are given by STRÖMBERG, *l.c.*

Macromolecular substances such as starch, protein, cellulose and pectic substances contain considerable quantities of water when in hygroscopic equilibrium with the atmosphere. At 25° C in equilibrium with air in which the water vapour pressure is 14 mm Hg, starch contains 17%, protein 15% and cellulose (filter paper) 7% water. Due to the mechanism of water retention in this kind of substances, which will be fully discussed elsewhere (MOSSEL, Thesis Utrecht, in preparation), the water vapour pressure of these systems varies continuously with its water content.

Inversely at any different external water vapour pressure such substances show a different water content, as is shown in the typical S-curves of Fig. 1.

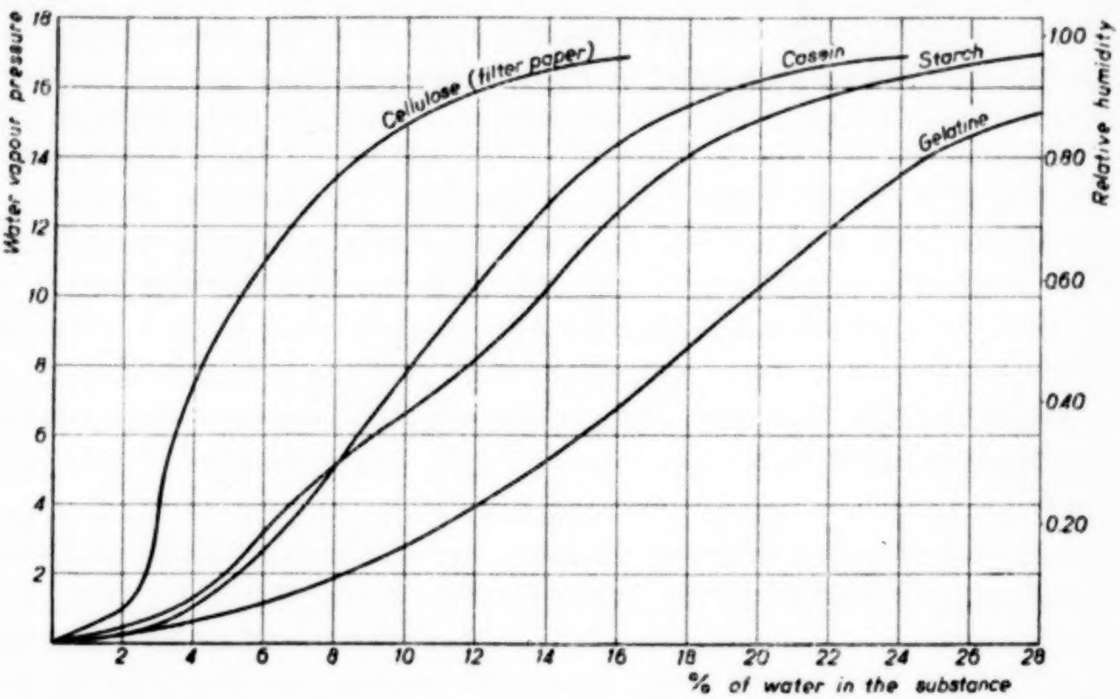


Fig. 1. Relation between water vapour pressure in the air and water content of macromolecular substances (according to KATZ's data)

It is evident from the S-form of the curves that even at a very low water vapour pressure in the surrounding air a significant quantity of water is retained.

As regards the *temperature* dependency we remark that even at a comparatively high water content the vapour pressure rises rapidly with the temperature. Thus it was found that potato starch containing 16% of water shows a water vapour pressure of 12 mm at 25° C and of 539 mm at 92° C. In the case of a low water content, i.e. in the region in which drying problems occur, the water vapour pressure shows a still greater temperature dependency; although here the absolute water content is so much smaller, this effect can be traced analytically. In cereals LEAVITT (1910) found considerable differences in loss of water when the temperature of the drying oven deviated 1° C from its standard temperature of 100° C; such differences were also observed by SCHERINGA (1920).

MAKOWER *et al.* (1946) when determining water in vegetables at 70° C, found differences of 0.1% absolute per degree of difference in temperature of the drying oven.

References p. 369.

With increasing temperature the first part of the S-curve invariably shifts towards the pressure-axis (Pap, 1934; Gane, 1943). This means that the change in water content, caused by a given change in relative humidity, decreases with increasing temperature. The analytical consequence of this effect is, that changes in the water vapour pressure of the air at high drying temperatures cause negligible differences in the results of the water determination, whereas the same changes at a lower drying temperature may cause marked differences in the water content found (Vogelenzang, 1922).

B. ABSOLUTE VAPOUR PRESSURE OF THE WATER IN THE SURROUNDING AIR

The absolute water vapour pressure of the air in our laboratories may vary considerably, as a rule between 6 and 20 mm Hg. Therefore the results of water determinations in a drying oven at low temperatures depend considerably on prevailing humidity conditions of the atmosphere. The absolute water vapour pressure does not vary when the air is heated; therefore in a heated oven affording fair ventilation the same water vapour pressure prevails as in the laboratory.

In a vacuum oven, however, the absolute water vapour pressure is lowered considerably (see Table I).

TABLE I

WATER VAPOUR PRESSURE IN A VACUUM OVEN, THE WATER VAPOUR PRESSURE IN THE LABORATORY BEING 6 AND 20 mm Hg RESPECTIVELY

Air pressure in vacuum oven		Water vapour pressure in mm Hg	
		In lab. = 6; in vacuum oven:	In lab. = 20; in vacuum oven:
According to	100 down to	0.79 down to	2.63 down to
A.O.A.C.standards	25 mm Hg	0.20	0.66
According to	5 down to	0.04 down to	0.13 down to
practical standards	1 mm Hg	0.008	0.026

TABLE II

WATER VAPOUR PRESSURE OVER CHEMICAL DRYING AGENTS

Drying agent	Temp. ° C	Water vap. pressure mm Hg	Reference
P_2O_5	20	10^{-8}	Hüttig and Toischer
P_2O_5	room temp.	< 0.00003	Morley
$Mg(ClO_4)_2$	room temp.	< 0.00003	Smith
BaO	20	10^{-16}	Hüttig and Toischer
BaO	30	< 0.00065	Bower
CaO	20	10^{-9}	Hüttig and Toischer
CaO	30	< 0.003	Bower
H_2SO_4 97.5%	15	0.001	Hüttig and Toischer
H_2SO_4 95%	20	0.005	Hüttig and Toischer
$CaCl_2$	20	0.1	Hüttig and Toischer

References p. 369.

Chemical drying agents (DOVER AND MARDEN, 1917) are more effective in reducing water vapour pressures. The figures shown in Table II, however, are for various reasons (HÜTTIG AND TOISCHER, 1930) highly uncertain.

According to American data the most effective drying agent is $Mg(ClO_4)_2$; it can be regenerated by SMITH's method.

Sometimes it is recommended to combine two principles, *i.e.:* passing predesiccated air instead of ordinary air through an evacuated vacuum oven. MAKOWER *et al.* (1946) however, applying this method to vegetables (70° C, 1–5 mm Hg), found no greater water content than when drying without the passage of dry air. Presumably at water vapour pressures between 0.01 and 0.13 mm in the vacuum oven the amount of residual water in the material is so small that it can not be determined analytically.

C. BEHAVIOUR OF THE NON-WATER COMPONENTS OF THE SUBSTANCES TO BE DRIED

If components with a non-negligible vapour pressure, e.g., essential oils or volatile fatty acids, are present, they interfere with the indirect water determination. Sometimes the error may be restricted by carrying out the determination in a small space by means of a desiccant.

Various chemical reactions may also interfere, especially with thermal methods. For instance, too small a quantity of water may be found due to chemical bonding of a part of the water, e.g. in dextrination of starch, inversion of saccharose and hydrolysis of protein. Erratic low results may further be caused by oxydative changes in the non-water components, especially in fats. On the other hand the results are too high if thermal destruction of unstable compounds — forming water or other volatile substances — takes place during the drying process. The labile compounds are mostly organic substances, but inorganic compounds e.g. acid salts (hydrocarbonates) may also decompose. A well investigated example of these numerous decomposition processes is the caramelisation of lactose unter the influence of phosphates (SCHOORL AND GERRITZEN, 1921).

For many substances it is possible to indicate a critical temperature below which decomposition may arbitrarily be considered to be negligible. Every substratum has its own critical temperature; for potato starch this temperature was found by PORTER AND WILLITS (1944) to be 145° C. For vegetables the following losses in weight per hour, due to decomposition in the vacuum oven were established by MAKOWER *et al.* (1946). At 60° C: cabbage and onions 0.002%; at 70° C: onions 0.019%, cabbage 0.026%, carrots 0.003%, potatoes of low sugar content: immeasurably slight, potatoes of high sugar content 0.005%.

In some cases the interference caused by volatile substances or by decomposition can be calculated by making use of the reversibility method of SAIR AND FETZER (1942), a variant of which is the rehydration method of MAKOWER (1946). We can merely draw attention to these methods here.

D. SPECIAL CAUSES OF ERROR

Even if a method for determining the water content is selected in accordance with the general directions discussed here, several errors may still creep in as a result of the following causes.

1. *Delay in the establishment of equilibrium*

It is evident, that in the course of a desiccation, due to the decreasing water content of the substrate, its water vapour pressure decreases and therefore the velocity of desiccation. In some cases this phenomenon causes serious experimental difficulties.

At 105° C lactose hydrate has to be heated for no less than 200 hours before the water of hydration is removed, whereas at 130° C only 3 hours' heating is required (BLEYER AND BRAUN, 1931). Maltose hydrate loses its water of hydration at temperatures above 90° C, but a vacuum is necessary to attain a sufficient speed (CLELAND AND FETZER, 1942). According to the same authors glucose hydrate becomes anhydrous in 17 hours in vacuo at a temperature of only 60° C.

The final percentages of water in starch, proteins, cellulose, etc. also escape slowly during desiccation. Thus no true equilibrium is reached within reasonable times (HERMANS) and it may happen that a substance shows *apparent* equilibria at different water contents, though at the same water vapour pressure of the atmosphere (hysteresis; KATZ, 1917).

2. *Retardation due to the structure of the substance to be dried*

The drying of biological material proceeds essentially as follows. At first water escapes from the surface of the particles. Water then diffuses from the interior of the particles to the surface; the higher the temperature the more rapid the diffusion. This process is accelerated by the fact that evaporation of water causes the concentration of salts, sugars, etc. to be greater on the surface than in the centre. Further, the loss of water causes shrinkage of the cells and hence of the entire particle; as some cells offer more resistance than others to these changes, cracks and splits are produced which create new evaporation possibilities.

Towards the end of the drying process, however, retarding factors appear. The permeability of the cell walls probably diminishes and in addition the contents of the internal cells also become highly concentrated; due to this lower concentration-gradient the speed of diffusion diminishes. So the speed of desiccation, governed by the speed of diffusion of water from the interior of the particles to the surface, depends upon the shape and size of the particles, the nature of the cell walls and the substances dissolved in the cel sap.

The difficulty with which water escapes from crystal vacuoles, well known for instance in the case of sodium chloride, may be ranked among these causes of retardation.

3. *Crust formation*

When biological material such as syrups, extracts, etc., are dried, saturated solutions may be formed which are covered with crusts. These crusts are also formed in cracks and splits and they retard or prevent further evaporation of water. In some methods crust formation is reduced by distributing the substance over a layer of sand or pumice-stone, while the substance is usually stirred during the initial stage of the drying process. Pumice-stone is less suitable for this purpose (SCHOORL, 1918); air-dried sand contains only 0.033% of water and air-dried pumice-stone 0.5%. Moreover, pumice-stone is far more hygroscopic than sand. Distribution of the material over a large area of filter paper was recommended by EVANS AND FETZER (1941) and by CLELAND AND FETZER (1941, 1942).

As a result of retardations (D 1 and D 2) and crust formation, there are many cases in which a constant weight cannot be obtained. In such cases a limit can be fixed, e.g., by stipulating that no more than 0.05% in weight may be lost during a further 2 hours period of desiccation (A.O.A.C. method for syrups).

4. *Analytical errors*

As a rule too little attention is paid to the extremely hygroscopic nature of desiccated material, the humidity of just opened desiccators and the formation of a water film on the outer wall and on the inside of the weighing bottle (SCHOORL, 1919), on the sand or on the pumice-stone. It should be noted that 60 ml of air, the contents of an ordinary weighing bottle, at a water vapour pressure of 14 mm Hg, contain 0.9 mg H_2O.

E. RATE OF DESICCATION. REFERENCE METHODS AND RAPID ROUTINE METHODS

The process of desiccation should not only be as complete as possible but should take place at a reasonable speed. As the rate of desiccation is dependent on the difference between the vapour pressures of the water in the surface of the substance and in the air layer adjoining it, it can be increased:

a. by ventilation; in some vacuum ovens and in BRABENDER ovens passage of (dry) air is effected. In MEIHUIZEN's apparatus the rate of desiccation increases considerably by ventilation;

b. by evacuation, causing the molecules to diffuse more rapidly towards the drying agent; especially a high vacuum is very effective (LINDSAY AND MANSFIELD, 1944);

c. by shortening the distance which the water molecules have to travel in reaching the drying agent.

References p. 369.

We have already noticed that the rate of desiccation in most materials is dependent on the rate of diffusion of water through the particles; therefore the particle size is decisive (PERRY, 1944; MAKOWER *et al.*, 1944; HERMANS, page 13).

No method for the indirect determination of water is a satisfactory ***universal reference method***. For each material a reference method should be developed which has as good a theoretical basis as possible. Such a reference method will generally be time-consuming: e.g. desiccation in vacuo at room temperature (the reference method for many thermo-labile substances) may take 3 to 6 months.

For serial analysis rapid ***routine methods*** have therefore been developed in which the conditions have so been chosen that they give the same result as the reference method; this correct result is frequently obtained by compensation of small errors. Examples of such procedures are the BRABENDER oven and various electric methods.

INDIRECT DETERMINATION OF THE WATER CONTENT, VIEWED IN CONNECTION WITH RELATIVE HUMIDITY (RH)

In the foregoing chapters our considerations were based on the ***absolute*** water vapour pressure in the air. Most authors (KATZ, 1917; PAP, 1934; KÖSTER, 1936) base their work in the ***relative humidity*** (RH) of the air. Their line of thought is briefly as follows.

Every value of RH corresponds to a certain equilibrium water content W of the substance. If the RH is sufficiently lowered, the substance will lose practically its entire water content. How RH can be lowered follows from the definition:

$$\text{RH} = \frac{\text{p}}{\text{E}}, \text{ where p} = \text{water vapour pressure at t°, and}$$

$$\text{E} = \text{maximum water vapour pressure at t°.}$$

By means of a drying agent or by evacuation p can be diminished; raising the temperature causes E to increase. If air is heated, for instance in a drying oven to a temperature of 100° C, the value of p will remain the same as it is outside the drying oven, but E, which at 25° C amounts to 24 mm Hg, will increase to 760 mm Hg. The RH in the drying oven will thus drop to $\frac{24}{760}$ of its initial value. If the water adsorption isotherm has been once determined (Fig. 1), the residual water content of the material in hygroscopic equilibrium with air of this low RH can then simply be read from this isotherm.

This line of reasoning has its advantages and disadvantages. The advantages are:

1. W/RH-curves show only a slight dependence on temperature in contrast to W/p-curves.

2. Some investigators consider it an advantage that the RH indicates how far

conditions are different from saturation; thus the RH gives an idea of the "humidifying capacity".

3. The concept RH is used in the fairly extensive literature on the subject of indirect water determination.

The first argument can be opposed by realizing that the W/RH-curves apply only to the temperature at which the relationship was experimentally investigated. Change of temperature shifts the position of the curves; Fig. 2 shows this for four substances in the temperature range 0°–60° C and RH = 0.50. The water content of wood and silk at 50° C is about 75 and 82 % of the value at 25° C respectively.

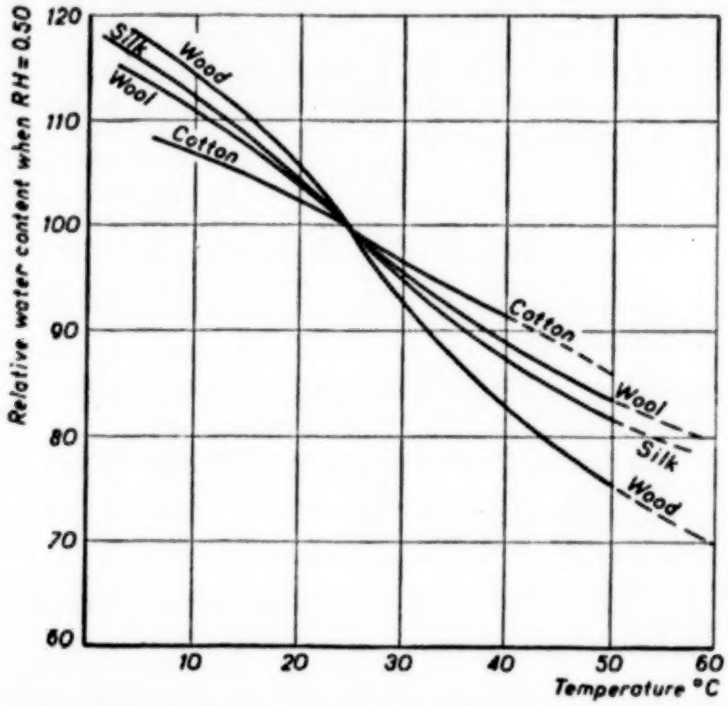


Fig. 2. Influence of temperature on the water content of some macromolecular substances at a constant RH (0.50) according to Wilson and Fuwa.

The usual temperatures prevailing during water determinations are within the range 70°–120° C, in which range the W/RH-curves of the substances under consideration have only been determined in a few instances (Pap, 1934; Gane, 1943; Morey, 1947). Use is therefore made of curves established at lower temperatures, a practice which, in view of the above, is quantitatively incorrect. This aspect should be considered all the more because the analytical difficulties arise chiefly on account of the residual traces of water in macromolecular substances. This water is adsorbed with great intensity and thus in this range the temperature dependency of the W/RH-curves is very pronounced.

A secondary argument against the use of the RH is that kinetic considerations must be based on the absolute vapour pressure p.

We are of opinion that from our treatise on the indirect determination of water content it is evident that all the factors involved can be freely discussed without introducing the concept of relative humidity.

References p. 369.

SUMMARY

The indirect determination of the water content of foods is dealt with on the basis of the following general considerations:

A. The absolute vapour pressure of the water in the substance to be desiccated;
B. The absolute vapour pressure of the water in the surrounding air;
C. Behaviour of the non-water components of the substance to be desiccated;
D. Special causes of errors, viz.:
  1. Retardation in the establishment of equilibrium;
  2. Retardation due to the structure of the substance to be desiccated;
  3. Crust formation;
  4. Analytical errors.
E. Rate of desiccation: reference methods and rapid routine methods.

We prefer to consider the problems relating to the indirect determination of the water content on the basis of absolute water vapour pressures. The advantages and disadvantages of this method of treatment have been indicated.

RÉSUMÉ

Le dosage indirect de la teneur en eau dans les substances alimentaires est basé sur les considérations générales suivantes:

A. La tension de vapeur absolue de l'eau de la substance à sécher;
B. La tension de vapeur absolue de l'eau de l'air environnant;
C. Le comportement des composés anhydres de la substance à sécher;
D. Les causes d'erreur spéciales:
  1. Retard dans l'établissement de l'équilibre;
  2. Retard dû à la structure de la substance à sécher;
  3. Formation d'une croûte;
  4. Erreurs analytiques;
E. Vitesse de dessication: méthodes de référence et méthodes rapides de routine.

Nous préférons considérer les problèmes relatifs au dosage indirect de la teneur en eau, comme basé sur la tension de vapeur d'eau absolue.
Les avantages et les désavantages de cette méthode sont indiqués.

ZUSAMMENFASSUNG

Die indirekte Wasserbestimmung in Nahrungsmitteln wird unter Bezugnahme auf den folgenden allgemeinen Betrachtungen behandelt:

A. Der absolute Dampfdruck des Wassers in der Substanz, die getrocknet werden soll;
B. Der absolute Dampfdruck des Wassers in der Umgebungsluft;
C. Das Verhalten der anderen Komponenten in der zu trocknenden Substanz;
D. Besondere Fehlerquellen, u.a.:
  1. Verzögerung in der Gleichgewichtseinstellung;
  2. Verzögerung infolge der Struktur der zu trocknenden Substanz;
  3. Krustenbildung;
  4. Analytische Fehler;
E. Trockengeschwindigkeit: Vergleichsmethoden und schnelle Routinemethoden.

Wir ziehen es vor, die Probleme, die mit der indirekten Bestimmung des Wassergehaltes zusammenhängen, auf der Basis der absoluten Wasserdampfdrucke zu untersuchen. Die Vor- und Nachteile dieser Behandlungsmethode werden angegeben.

REFERENCES

B. BLEYER UND W. BRAUN, *Z. anal. Chem.*, 83 (1931) 241–269.
J. H. BOWER, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 12 (1934) 241–248.
J. E. CLELAND AND W. R. FETZER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 858–860; 14 (1942) 27–30; 124–127.
M. V. DOVER AND J. W. MARDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 1609–1614.
J. W. EVANS AND W. R. FETZER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 855–857.
R. GANE, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 185–187.
P. H. HERMANS, *Contribution to the Physics of Cellulose Fibres*, Amsterdam, 1946.
G. F. HÜTTIG AND K. TOISCHER, *Kolloidchem. Beih.*, 31 (1930) 347–373.
J. R. KATZ, *Kolloidchem. Beih.* 9 (1917), 1–183.
A. KÖSTER, *Z. ges. Getreide Mühlen-u. Bäckereiw.*, 23 (1936) 35–43.
S. LEAVITT, *Ind. Eng. Chem.*, 2 (1910) 19–21.
W. N. LINDSAY AND T. MANSFIELD, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 628–630.
B. MAKOWER, S. M. CHASTAIN, AND E. NIELSEN, *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946) 725–731.
S. H. MEIHUIZEN, *Chem. Weekblad*, 25 (1928) 494–495.
L. MOREY, H. KILMER, AND R. W. SELMAN, *Cereal Chem.*, 24 (1947) 364–371.
E. W. MORLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 26 (1904) 1171–1173.
O. A. NELSON AND G. A. HULETT, *Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920) 40–45.
L. PAP, *Z. ges. Getreide Mühlen-u. Bäckereiw.*, 21 (1934) 149–153.
R. L. PERRY, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 66 (1944) 447.
W. L. PORTER AND C. O. WILLITS, *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 27 (1944) 179–194.
F. PREGL, *Z. anal. Chem.*, 40 (1901) 781–785.
L. SAIR AND W. R. FETZER, *Cereal Chem.*, 19 (1942) 633–655.
K. SCHERINGA, *Pharm. Weekblad*, 57 (1920) 398–403.
N. SCHOORL, *Pharm. Weekblad*, 55 (1918) 1645–1664.
N. SCHOORL, *Chem. Weekblad*, 16 (1919) 481–483.
N. SCHOORL EN S. C. L. GERRITZEN, *Pharm. Weekblad*, 58 (1921) 370–378.
G. F. SMITH, *Dehydration Studies, using Anhydrous Magnesium Perchlorate*, Columbus, Ohio, 1938.
R. STRÖMBERG, *Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, (3) 6 (1928) 1–22.
F. G. H. TATE AND L. A. WARREN, *Trans. Faraday Soc.*, 35 (1939) 1192–1200.
E. H. VOGELENZANG, *Chem. Weekblad*, 19 (1922) 251–252.
R. E. WILSON, *Ind. Eng. Chem.*, 13 (1921) 326–331.
R. E. WILSON AND T. FUWA, *Ind. Eng. Chem.*, 14 (1922) 913–918.

Received December 23rd, 1947

A COLORIMETRIC DETERMINATION OF THORIUM

by

B. F. RIDER* AND M. G. MELLON
Purdue University, Lafayette, Indiana (U.S.A.)

Since colorimetric methods are well adapted for the determination of trace quantities of material, the following colorimetric method for the determination of small amounts of thorium is proposed. It is based upon the precipitation of thorium oxalate and the subsequent reaction of the excess unprecipitated oxalate ions with permanganate. Each thorium ion removes two oxalate ions from solution. The greater the amount of thorium present, the more oxalate ions that are removed from solution and the more permanganate ions that will remain unreduced to give a colored system. The absorbancy[1] of the latter is directly proportional to the amount of thorium present. With several modifications, this method is an adaptation of the oxalate-permanganate method for calcium as proposed by SCOTT AND JOHNSON[2].

A critical study has been made of the variables affecting this procedure. Since a number of elements interfere, several ways of separating thorium from such constituents are also included. Electrolysis in a mercury cathode cell and the precipitation of thorium with potassium iodate have been found to be rapid and effective means of separation.

APPARATUS AND SOLUTIONS

Measurement of the transmittancy of the sample, T_s, and the absorbancy, $\log_{10} 1/T_s$ (also known as the optical density), were made in 1.000 cm glass cells with a BECKMAN photoelectric spectrophotometer operating with a spectral band width of approximately 1 mμ. Distilled water was used in the reference cell. All p_H measurements were made with a BECKMAN Model M glass electrode p_H meter.

A stock solution of thorium nitrate was prepared by the addition of about 12 g of c.p. thorium nitrate tetrahydrate and 1 ml of concentrated nitric acid to about 50 ml of distilled water. The mixture was heated and stirred until dissolution was complete. The solution was then filtered into a 250 ml volumetric flask, diluted to the mark with distilled water, and mixed well. The exact thorium concentration was determined gravimetrically on an aliquot by precipitation of thorium oxalate and ignition to the dioxide. The value obtained agreed with that found on precipitation with hydrogen peroxide and ignition to the dioxide, as well as with that found using the iodate method of MEYER AND SPENCER[3]. This agreement indicated the absence of rare earths in the standard solution, since they would have been included in the first determination but not in the last two. A solution containing 2 mg of thorium per milliliter was then prepared by dilution.

---

* Present address: General Electric Company, Schenectady, N.Y.

A solution of 0.10 N oxalic acid was made by dissolving the dihydrate in distilled water. A solution of 0.10 N potassium permanganate was prepared by dissolution of the salt in distilled water. This solution was filtered each week through a sintered glass crucible of medium porosity to remove traces of manganese dioxide. It was stored in a dark bottle. The solutions of oxalic acid and permanganate were checked regularly against each other in the following way. Ten milliliters of the oxalic acid and 10 ml of sulphuric acid (1 : 1) were added to a 250 ml volumetric flask. The solution was warmed to about 80° C and from a pipet 10 ml of the permanganate solution was added in small portions at a time. Each portion was allowed to be decolorised before the addition of the next portion. A permanent, reddish-purple end point must be obtained. The resulting colored solution was diluted to the mark, and the absorbancy at 525 mμ was measured and recorded as the reagent blank. This blank value was later subtracted from the absorbancy obtained on each thorium sample. If a reddish-purple end point is not obtained, the permanganate solution should be made slightly more concentrated and the procedure repeated.

THE PRECIPITATION OF THORIUM OXALATE

Thorium ions react with oxalate ions to form an insoluble white precipitate of thorium oxalate[4]. The following factors involved in the quantitative precipitation of thorium oxalate were investigated.

Solubility of Thorium Oxalate. Thorium oxalate is very slightly soluble in water, and somewhat more soluble in dilute nitric acid. This solubility puts a lower limit on the amount of thorium which can be determined by the method. The error caused by solubility is a function of the total volume of solution from which the precipitation is made and not of the amount of thorium present. Therefore, to reduce this error the process should be carried out in as small a volume as possible. In this work 20 ml of solution was used in 30 ml beakers. Even then, nearly 0.1 mg of thorium remains in solution at p_H 0.7. This solubility introduces a relatively large percentage error in samples containing less than 3 mg. For reliable work, 20 ml samples should contain at least 3 mg of thorium.

The p_H of the Solution. Quantitatively complete precipitation of thorium oxalate can be obtained in nitric acid solutions from p_H 0.7 to 3.2. The p_H has a pronounced effect on the physical nature of the precipitate. Within the range of p_H 0.7 to

3.2, the more acidic the solution, the coarser and more filterable is the precipitate. For example, the precipitate formed at p_H 0.8 is granular and settles rapidly, whereas that formed at p_H 1.5 is colloidal and difficult to filter. The best precipitates are obtained in the range of p_H 0.7 to 1.0.

Temperature. The temperature of the solution at the time of precipitation is not critical. However, since precipitates formed in hot solutions are coarse and filter well, precipitation is preferable at a temperature near boiling.

Excess Precipitant. At least a two-fold excess of oxalic acid is allowed in order to permit some complexing with impurities such as iron, titanium, and zirconium. However, too large an excess limits the accuracy of the method. If the amount of oxalate originally present is large and the amount remaining after precipitation is large, the thorium determination, being dependent upon the difference between these two large values, is subject to appreciable error. An error of one drop (0.05 ml) in pipetting either the oxalic acid or permanganate solutions represents 0.3 mg error in the thorium value. Also this error is not a function of the amount of thorium present, but rather of the accuracy with which both standard solutions are measured.

Order of Addition of Reagents. Whether the thorium is added to the oxalate solution or the oxalate to the thorium solution appears to make little difference in the final result in the presence of an excess of oxalate. Since it is more convenient, the oxalate is added to the thorium solution.

Rate of Addition of Precipitant. The best precipitates are obtained by the dropwise addition of the oxalic acid solution to a hot, stirred, solution.

Ageing of the Precipitate. No difference in the results could be detected between a digestion time of 15 minutes and one of 20 hours. Therefore, after precipitation, solutions are allowed from 15 to 30 minutes to cool to room temperature before filtration.

Filtration Medium. Thorium oxalate is frequently finely divided and difficult to retain on a filter. The best results are obtained with the use of a sintered glass crucible of fine porosity (Corning # 32960).

Transferring and Washing the Precipitate. In transferring the precipitate from the beaker to the crucible, one is interested primarily in obtaining quantitatively all of the soluble excess oxalic acid in the filtrate. Two or three rinsings of the beaker with distilled water are usually sufficient. However, thorium oxalate is sufficiently insoluble in water that the use of 10 to 50 ml of wash water causes no detectable loss of precipitate.

THE OXALATE-PERMANGANATE REACTION

Order of Addition of Reagents. Two reagents, sulphuric acid and potassium permanganate, must be added to the filtrate containing the oxalate ions. The acid must be added first in order to prevent possible formation of manganese dioxide.

Concentration of Acid. At least one milliliter of sulphuric acid (1 : 1) should be present to take part in the reaction. From 1 to 20 ml gave satisfactory results, and a volume of 10 ml is recommended.

Temperature. The reaction starts slowly at room temperature, but the rate is greatly accelerated at elevated temperatures. A temperature of 60 to 80° C is recommended. Table I shows the time required for complete reaction between oxalate and permanganate when equivalent amounts of each were mixed at different temperatures in the presence of various amounts of sulphuric acid. The total volume was 50 ml, which approximates that encountered in the recommended procedure.

TABLE I

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE RATE OF THE OXALATE-PERMANGANATE REACTION

H_2SO_4	20° C	40° C	60° C	80° C
4 ml	180 sec	35 sec	8 sec	2 sec
8 ,,	220 ,,	50 ,,	13 ,,	4 ,,
12 ,,	260 ,,	60 ,,	16 ,,	5 ,,
16 ,,	300 ,,	75 ,,	18 ,,	7 ,,
20 ,,	350 ,,	90 ,,	20 ,,	9 ,,

Rate of Addition of Reagents. The permanganate solution must be added slowly while the sample is continuously stirred. Particular care must be taken to allow each portion to be fully decolorised before the next portion is added, in order to prevent the formation of manganese dioxide. When a permanganate color persists, the remaining permanganate can be added as rapidly as desired. If the permanganate is added all at once, large negative errors result.

Conformity to BEER's *Law.* The permanganate color is a reddish purple with transmittancy minima at 525 and 544 mμ. Measurements can be made at 525 mμ in 1 cm cells on samples containing from 3 to 30 mg of thorium, if the colored solution is diluted to 250 ml. BEER's law is valid over this range and determinations can be expected to come within 0.3 mg of the true value (Table II).

TABLE II

DETERMINATION OF THORIUM BY THE OXALATE-PERMANGANATE METHOD

Absorbancy at 525 mμ	mg of Thorium	
	Taken	Found
0.090	3	2.8
0.158	5	4.9
0.320	10	9.9
0.484	15	15.0
0.648	20	20.1
0.806	25	25.0
0.970	30	30.1

Stability of the Color. The permanganate color which is measured fades upon standing. It is well to measure the solutions as soon as possible to insure minimum fading error, particularly in low concentrations. For best results, the solutions should be measured at 525 mμ within 20 minutes after preparation.

Diverse Ions. Measurement should not be attempted in the presence of large amounts of impurities without preliminary separation, since high results are obtained in the presence of ions which remove oxalate ions from solution either by oxidation or by precipitation as an insoluble oxalate. Low results are obtained in the presence of reducing agents which destroy the permanganate color. Large amounts of ions which form very stable complexes with oxalate ions cause low results by preventing the precipitation of thorium. However, certain combinations of methods of separation remove nearly all interferences which might arise. Electrolysis in a mercury cathode cell can be used to remove interferences such as iron, bismuth, silver, lead, and mercury, and to reduce cerium (IV) to cerium (III), followed by precipitation with potassium iodate to eliminate rare earths. Several precipitations may be required for large amounts of rare earths. When the precipitate is dissolved in hydrochloric acid, the thorium is ready for precipitation with aqueous ammonia to remove iodate ions, and finally for colorimetric determination by the oxalate-permanganate method.

Fifty milligrams of the following ions cause less than a 2 % error in the determination of 20 mg of thorium, using this combination of separations: aluminum, ammonium, antimony, barium, beryllium, bismuth, cadmium, calcium, cerium (III), cerium (IV), chromium (III), cobalt, copper, gold, iron (II), iron (III), lead, lithium, magnesium, manganese (II), mercury (I), mercury (II), nickel, potassium, silver, sodium, strontium, uranium (VI), zinc, acetate, arsenate, arsenite, bromide, carbonate, chlorate, chloride, chloroplatinate, chlorostannite, citrate, cyanide, dichromate, iodide, metavanadate, molybdate, nitrate, nitrite, orthophosphate, perchlorate, periodate, peroxydisulfate, selenate, silicate, sulphate, tartrate, tetraborate, and thiocyanate. The following ions interfere: chlorostannate, fluoride, pyrophosphate, sulphide, sulphite, thiosulphate, and tungstate. However, sulphides and sulphites are destroyed when the acidic sample solution is boiled. Titanium and zirconium are not removed, but limited amounts are complexed by the excess oxalic acid and so do not interfere.

The time required to complete a determination on an aliquot of the sample solution is about 1.5 hours, of which about 30 minutes are required for electrolysis and 20 minutes each for iodate and hydroxide precipitations, including the filtration and dissolution of the precipitate. About 20 minutes are required for the oxalate precipitation, the filtration, the color development, and the color measurement.

RECOMMENDED PROCEDURE

Sample. Weigh a representative sample of the material to be analysed and dissolve it by one of the conventional methods[5]. Dilute the resulting solution to a definite volume, and then remove a suitable aliquot portion containing from 3 to 30 mg of thorium.

Separation. Adjust the volume to about 75 to 80 ml and the acidity of the solution to 0.1 to 0.3 N in sulphuric acid (p_H 1.0 to 0.5). Filter off any insoluble sulphates. Place the solution in a MELAVEN mercury cathode cell[6] and electrolyse at a cathode current density of 0.15 amp per sq. cm for 30 minutes, or until spot tests show no iron or chromium. Drain the mercury from the cell while maintaining a closed circuit. Then wash the electrolyte into a receiving vessel and remove any droplets of mercury by filtering the solution through paper into a 100 ml beaker. After heating the solution to 80° C, add 5 ml of potassium iodate reagent (150 g of potassium iodate in a mixture of 500 ml of concentrated nitric acid and 300 ml of water). Allow the thorium iodate to settle and filter the solution through a sintered glass crucible of fine porosity. Wash the precipitate with about 10 ml of iodate wash solution (6 ml of precipitant diluted to 100 ml with water). Dissolve the precipitate by adding five 2 ml portions of hydrochloric acid (1 : 2) and collect the thorium solution in a 30 ml beaker under a filtration bell jar. After warming the solution to about 60° C, add an excess of concentrated ammonia. Allow the precipitate to settle, filter through a sintered glass crucible of fine porosity, and wash the precipitate with cold water. Dissolve the thorium hydroxide by adding five 2 ml portions of 0.3 N nitric acid. With about 5 ml of water, wash through the last traces of thorium. Collect the thorium solution in a 30 ml beaker under the filtration bell jar.

Measurement. Heat the solution to a temperature of 60 to 80° C and add exactly 10.00 ml of 0.1000 N oxalic acid and stir. Allow the thorium oxalate to settle. Filter the solution containing the precipitate through a sintered glass crucible of fine porosity, and wash all of the soluble oxalate into the filtrate. Transfer the filtrate quantitatively to a 250 ml volumetric flask. Add 10 ml of sulphuric acid (1 : 1), and warm the solution to about 60° C in a water bath. With a pipet add exactly 10.00 ml of 0.1000 N potassium permanganate in small portions. Allow each portion to be fully decolorised before adding the next portion. When a permanganate color persists, add the remaining permanganate as rapidly as desired. Dilute the mixture to the 250 ml mark and mix well. Within 20 minutes measure the absorbancy of the system at 525 mμ in 1.000 cm cells. Substract the absorbancy of a blank solution containing the same amounts of sulphuric acid, oxalate, and permanganate. Read the amount of thorium from a calibration curve prepared from known amounts of thorium.

Abstracted from a thesis presented by B. F. RIDER, June, 1947, to the Graduate School of Purdue University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

SUMMARY

A colorimetric method for the determination of thorium is proposed. It is based upon the precipitation of thorium with a standard solution of oxalic acid and the subsequent reaction of the excess oxalic acid with a standard solution of potassium permanganate. The absorbancy of the remaining permanganate solution is directly proportional to the thorium present. The variables affecting this method have been critically studied. Reliable determinations can be made in the range of 3 to 30 mg of thorium in 1 cm cells when the colored solution is diluted to 250 ml. Most interfering substances can be removed by electrolysis in a mercury cathode cell or by the precipitation of thorium with potassium iodate.

RÉSUMÉ

Une méthode colorimétrique pour le dosage du thorium est proposée. Elle est basée sur la précipitation du thorium au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique. On traite ensuite l'excès d'acide oxalique par une solution standard de permanganate de potassium.

L'intensité de la coloration de la solution de permanganate résultante est directement proportionelle à la quantité de thorium à doser.

On a donné une étude critique des divers facteurs pouvant intervenir.

On peut effectuer des dosages pour des teneurs en thorium, d'environ 3 à 30 mg, en solutions diluées à 250 ml, en utilisant des cuves de 1 cm.

La plupart des substances qui gênent peuvent être éliminées par électrolyse avec cathode de mercure ou par précipitation du thorium à l'aide d'iodate de potassium.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine kolorimetrische Methode zur Thoriumbestimmung wird vorgeschlagen. Sie beruht auf der Präzipitation von Thorium mit einer Standardlösung von Oxalsäure und der darauffolgenden Reaktion des Oxalsäureüberschusses mit einer Standardlösung von Kaliumpermanganat. Die "absorbancy" der übrigbleibenden Permanganatlösung ist der anwesenden Thoriummenge direkt proportional. Die Variabelen, die diese Methode beeinflussen, wurden kritisch untersucht. Zuverlässige Bestimmungen können im Gebiet von 3 bis 30 mg Thorium in 1 cm-Zellen ausgeführt werden, wenn die gefärbte Lösung auf 250 ml verdünnt wird. Die meisten störenden Stoffe können durch Elektrolyse in einer Quecksilberkathodenzelle oder durch die Präzipitation des Thoriums mit Kaliumjodat entfernt werden.

REFERENCES

[1] U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, *Letter Circular*, L C 857, May 19 (1947).

[2] R. E. Scott and C. R. Johnson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 504.

[3] R. J. Meyer and M. Speter, *Chem. Ztg.*, 34 (1910) 306.

[4] F. A. Gooch and M. Kobayashi, *Am. J. Sci.* [4], 45 (1918) 227.

[5] W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, p. 417, New York, Wiley and Sons, 1944.

[6] A. D. Melaven, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 2 (1930) 180.

Received April 2nd, 1948

THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF NICKEL, CHROMIUM, AND MANGANESE IN STEEL

by

H. A. J. PIETERS, W. J. HANSSEN, AND J. J. GEURTS

Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

DETERMINATION OF NICKEL

INTRODUCTION

An ammoniacal solution of nickel reacts with dimethylglyoxime giving a coloured reaction product, which in dilute solutions remains in the colloidal state. The intensity of the colour of the solution is a function of the quantity of nickel. Iron is prevented from precipitating by adding citric acid.

DIETRICH[1], MURRAY[2], SANDELL[3], MAKEPEACE[4], and MITCHELL[5], use bromine water as the oxidising reagent, HAYWOOD[6] a solution of iodine. MURRAY[2] found that the colour intensity remains constant for about 10 minutes, SANDELL[3], 15 minutes. MAKEPEACE[4] and MITCHELL[5] could improve the stability of the coloured solution by adding tartaric acid and sodium hydroxide cq ethanol. Usually light of 520–530 mμ is used. HAYWOOD[6] uses light of 470 mμ (combined with a blank determination) or 546 mμ (with water as the referee). The influence of the temperature of the solution, when the reagents are added, is not mentioned.

EXPERIMENTAL

The extinction coefficient as a function of the wave-length is shown in Table I. The solution contained 0.3 mg Ni and 10 mg Fe (III). The time of reaction was varied. We used the Spekker photoelectric absorptiometer. The Ilford filter 640 (520 mμ) gave a maximal extinction coefficient. The extinction remains constant for 40 minutes. The other determinations were made with this filter 10 minutes after the addition of the reagents.

The influence of ammonia and of the temperature is shown in Table Ia. After the neutralisation of the solution 5–10 ml ammonia (0.95) must be added in excess. The temperature must be kept below 30° C, so that the solution has to be cooled before the addition of the dimethylglyoxime.

TABLE I

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE WAVE LENGTH STABILITY OF THE SOLUTION

Concentration: 0.300 mg Ni per 100 ml
Determination: after varying times of development

Wave length mμ	Time in min	ε	Wave length mμ	Time in min	ε
490	5	0.318	580	5	0.193
	10	0.323		10	0.193
	20	0.343		20	0.193
	30	0.341		30	0.193
	40	0.345		40	0.196
	60	0.393		60	0.207
520	5	0.309	600	5	0.115
	10	0.312		10	0.115
	20	0.316		20	0.115
	30	0.316		30	0.115
	40	0.318		40	0.115
	60	0.318		60	0.123
550	5	0.290	690	5	0.096
	10	0.290		10	0.096
	20	0.288		20	0.096
	30	0.286		30	0.088
	40	0.286		40	0.088
	60	0.286		60	0.088

Optimal results at wave length 520 mμ, constant during 40 minutes.

TABLE IA

INFLUENCE OF AMMONIA AND OF THE TEMPERATURE

Concentration: 0.200 mg Ni and 10 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes

Acidity of the solution	Cooled after neutralisation	Ammonia (0.95)	Temperature °C	ε	
				found	error
neutral		1	25	0.006	— 0.201
		3		0.163	— 0.044
		5		0.205	— 0.002
		10		0.206	— 0.001
		5	20	0.205	— 0.002
			25	0.206	— 0.001
			30	0.206	— 0.001
			50	0.163	— 0.044
0.8 n	yes	5	—	0.205	— 0.002
	no		—	0.153	— 0.054

After neutralisation at least 5 ml ammonia in excess.
Temperature below 30° C.

TABLE Ib

INFLUENCE OF THE TIME BETWEEN THE ADDITIONS OF AMMONIA AND OF DIMETHYLGLYOXIME

Concentration: 10 mg Fe and 0.063 cq 0.315 mg Ni per 100 ml
Determination: after 10 minutes

Ni mg	Time in min	ε	Ni mg	Time in min	ε
0.063	1	0.066	0.315	1	0.328
	5	0.066		5	0.328
	10	0.065		10	0.325
	15	0.065		15	0.325
	20	0.065		20	0.325
	30	0.065		30	0.325

With 30 minutes the influence may be neglected.

TABLE II

INFLUENCE OF GREAT QUANTITIES OF IRON

Concentration: 0.300 mg Ni per 100 ml
Determination: after 10 minutes

mg iron	ε
0	0.310
10	0.312
20	0.319
30	0.325
50	0.336

For quantities of iron ⩽ 10 mg no correction needed. For quantities of iron greater than 10 mg the extinction coefficient has to be diminished with $\Delta\,\varepsilon = 0.006$ per 10 mg Fe.

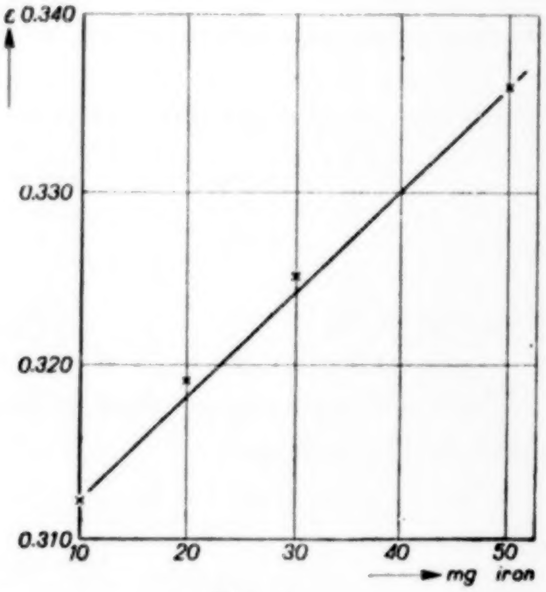


Fig. 1

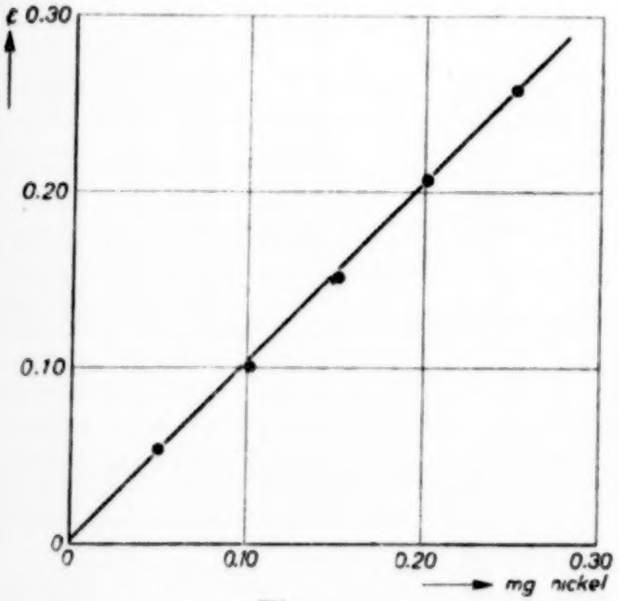


Fig. 2

From Table Ib we conclude, that a variation of the time between the neutralisation and the addition of the dimethylglyoxime is of no importance.

The influence of iron is shown in Table II (Fig. 1). The influence of iron up to 10 mg can be neglected. With larger amounts the correction is 0.006 ε per 10 mg of Fe.

The extinction coefficient of the solution as a function of the amount of Ni in the presence of 10 mg of Fe is given in Table III (Fig. 2). The function is linear.

TABLE III

EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF NICKEL

Concentration: 100 ml contains 10 mg Fe and 0.05–0.3 mg Ni
Determination: after 10 minutes

mg Ni present	ε	mg Ni	
		found	error
0.000	0.003	0.000	+ 0.000
0.050	0.052	0.050^5	+ 0.000^5
0.100	0.101	0.098	— 0.002
0.150	0.153	0.148	— 0.002
0.200	0.207	0.200	+ 0.000
0.250	0.259	0.250	0.000
0.300	0.312	0.302	— 0.002

When x is the quantity of nickel, we have the relation: $x = \frac{\varepsilon}{1.034}$

From our results we derived the following relation:

$$\varepsilon = 1.034\,x$$

or

$$x = \frac{\varepsilon}{1.034}$$

x = mg of Ni
ε = extinction coefficient of the solution.

Table III also shows, that with amounts of Ni varying from 0.05 to 0.3 mg the error is 2% or less.

TABLE IV

INFLUENCE OF OTHER METALS

Concentration: 10 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes

Concentration in mg per 100 ml												ε	mg Ni	
Ni	Mn	Cr	P	Mo	Co	Al	Si	V	Ti	Cu	W		found	error
0.200												0.205	0.198	— 0.002
	0.4											0.209	0.202	+ 0.002
		2.0										0.236	0.229	+ 0.029
			1.0									0.202	0.196	— 0.004
				1.0								0.203	0.197	— 0.003
					2.0							0.248	0.240	+ 0.040
						1.0						0.207	0.200	0.000
							1.0					0.211	0.204	+ 0.004
								1.0				0.205	0.198	— 0.002
									0.3			0.205	0.198	— 0.002
										0.1		0.204	0.197	— 0.003
											0.1	0.207	0.200	0.000

Chromium and cobalt interfere.

References p. 396.

The influence of Mn, Cr, P, Mo, Co, Al, Si, V, Ti, Cu and W can be derived from Table IV. W interferes, when the concentration in the solution exceeds the Ni content. This never occurs, when the steel is dissolved in a mixture of sulphuric and nitric acids.

Cr and Co interfere when present in quantities exceeding 0.1 mg (Table V). The influence is a linear function of the quantity of the interfering substance (Fig. 3).

TABLE V

INFLUENCE OF CHROMIUM AND OF COBALT; THE QUANTITIES OF NICKEL AND IRON BEING CONSTANT

Determination: after 10 minutes

Concentration in mg per 100 ml				ε		
Ni	Fe	Cr	Co	Found	Error per mg	
					Cr	Co
0.200	10	0.00		0.205		
		0.05		0.206	—	
		0.10		0.208	—	
		0.50		0.213	0.016	
		1.00		0.223	0.018	
		2.00		0.240	0.018	
			0.05	0.207		—
			0.10	0.208		—
			0.50	0.218		0.022^5
			1.00	0.231		0.024
			2.00	0.252		0.022^5

Correction of the extinction coefficient for:
1 mg Cr: $\Delta\ \varepsilon = -0.017$
1 mg Co: $\Delta\ \varepsilon = -0.023$

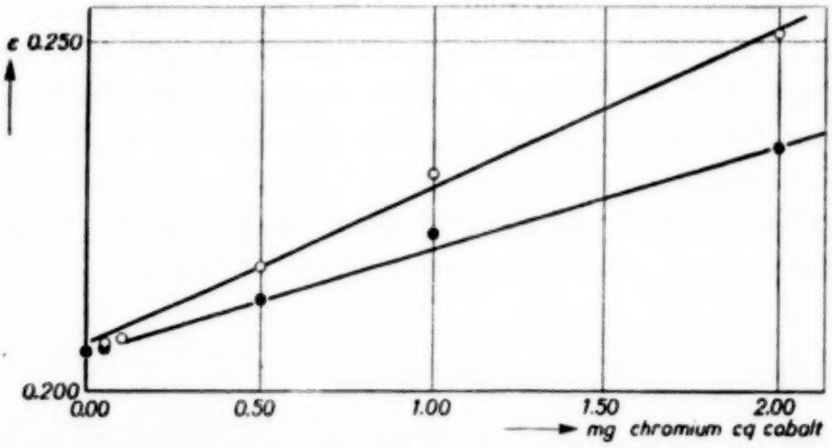


Fig. 3

The correction for every mg of Cr (present in the solution the extinction coefficient of which is measured) is

$$\Delta\ \varepsilon = -0.017 \text{ for Cr and}$$
$$\Delta\ \varepsilon = -0.023 \text{ for Co.}$$

References p. 396.

Table VI gives the results of control analyses.

TABLE VI

DETERMINATION OF NICKEL IN SAMPLES OF IRON AND STEEL OF KNOWN COMPOSITION (RESULTS IN % BY WEIGHT)

Type	Origin	Gravimetric			Colorimetric			error
		highest	lowest	average	highest	lowest	average	
iron	Bur. of Stand. No 7b	—	—	0.01	—	—	0.01	—
	Bur. of Stand. No 4d	—	—	0.03	—	—	0.02^5	—
	284	—	—	0.00	—	—	0.00	—
steel	Bur. of Stand. No 32b	1.24	1.19	1.20	1.18	1.17	1.18	— 0.02
	Allegheny	21.1	20.8	21.0	21.4	21.2	21.3	+ 0.3
	Lingot 4	0.50	0.45	0.48	0.47	0.47	0.47	— 0.01
	20648	3.09	2.97	3.03	3.08	3.01	3.04	+ 0.01

The accuracy is within 2%.

DETERMINATION OF CHROMIUM

INTRODUCTION

An acid solution of sexivalent chromium gives with diphenylcarbazide a red-violet solution, the extinction coefficient of which is a function of the chromium content.

LANGE[7] oxidises chromium with persulphate and silvernitrate, the excess of silvernitrate being removed as chloride. SANDELL[3], HAYWOOD[6] and the A.S.T.M.[8] oxidise with peroxide in alkaline solution and remove the $Fe(OH)_3$, which precipitates. SANDELL[3] and HAYWOOD[6] recommend an acidity of 0.2 n for the diphenylcarbazide reaction, LANGE[7] 0.3–0.8 n. The reagent is dissolved in acetone or in alcohol in concentrations of 0.1–0.25%. The quantity of reagent varies from 0.5 to 2 ml of a 1%'s solution.

As wave length 500–550 mμ is used. EGE[9] stabilises the reagent by adding phtalic anhydride.

EXPERIMENTAL

The extinction coefficient of a solution containing 0.03 mg of chromium as a function of the wave length of the light shows, that the absorption is maximal at 540–550 mμ (Table VII). A mercury-lamp combined with filter Ilford 605 gives accurate results (wave length 546 mμ). This combination was used in the following determination.

The influence of the amount of diphenylcarbazide is shown in Table VIII. With

References p. 396.

2 ml 1.0%'s reagent the reading is constant during 25 minutes. In the following determinations this quantity was used.

TABLE VII

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE WAVE LENGTH

Concentration: 0.033 mg Cr per 100 ml
Determination: after 10 minutes with the Leifofotometer

Wave length in mμ	ε
436	0.060
445	0.063
460	0.067
495	0.129
510	0.165
530	0.218
550	0.221
570	0.170
600	0.073
620	0.042

Optimal results at wave length 550 mμ.

TABLE VIII

INFLUENCE OF DIPHENYLCARBAZIDE

Determination: after 10 minutes with the Leifofotometer

Concentration per 100 ml				Time in min	ε
mg Cr	mg Fe	ml carbazide	ml 4 n H_2SO_4		
0.00	0.4	1	5	10	0.00
0.04				3	0.271
				10	0.266
				25	0.265
				50	0.258
		2		3	0.271
				10	0.270
				25	0.271
				50	0.263
		3		3	0.269
				10	0.266
				25	0.261
				50	0.259
		4		3	crystallised

2 ml of a 1% solution of diphenylcarbazide in aceton gives the best results.

The influence of sulphuric and hydrochloric acids is shown in Table IX, which confirms the direction given by SANDELL, *i.e.*, that an acidity of 0.2 n is to be preferred. With higher acidity the colour is less stable, with lower acidities the colour develops slowly.

TABLE IX

INFLUENCE OF ACIDITY AND TIME OF DEVELOPMENT

Concentration: 0.04 mg Cr and 5 mg Fe per 100 ml
Determination: after varying times

ml H_2SO_4 4 n	ml HCl 4 n	Time in min	ε
2		5	0.273
		20	0.272
		40	0.270
		60	0.268
5		5	0.273
		20	0.273
		40	0.273
		60	0.270
12.5		5	0.273
		20	0.263
		40	0.255
		60	0.251
25		5	0.273
		20	0.253
		40	0.229
		60	0.218
	2	5	0.275
		20	0.273
		40	0.272
		60	0.272
	5	5	0.275
		20	0.275
		40	0.275
		60	0.273
	12.5	5	0.274
		20	0.270
		40	0.269
		60	0.263
	25	5	0.263
		20	0.260
		40	0.255
		60	0.223

The extinction coefficient is constant during 40 minutes at an acidity of 0.2 normal.

With an acidity of 0.2 n the colour reaches its maximum intensity in 5 minutes, and remains constant for 40 minutes or longer. All the following determinations were made in solutions having an acidity of 0.2 n.

Iron gives a brown colour with diphenylcarbazide. Removal of iron hydroxide from the alkaline solution after oxidising the chromium causes a loss of chromium by absorption on the ferrihydroxide. The interference of iron can be eliminated by the addition of phosphoric acid (Table IXa).

TABLE IXa

INFLUENCE OF IRON WHEN IT IS SEPARATED

Concentration: 0.04 mg Ni per 100 ml
Determination: after 10 minutes

mg iron	ε
0	0.275
5	0.261
10	0.255
15	0.251

The precipitate of iron hydroxide includes chromium.

TABLE X

INFLUENCE OF IRON IN THE PRESENCE OF SULPHURIC AND PHOSPHORIC ACIDS

Concentration: 0.06 mg Cr and 0–5 mg Fe per 100 ml
Determination: after varying times

mg of iron	Time in min	Acidity 0.2 n	
		H_2SO_4	H_3PO_4
		ε	
0	5	0.432	0.435
	10	0.432	0.435
	40	0.432	0.430
1	5	0.264	0.424
	10	0.270	0.424
	40	0.264	0.422
3	5	0.224	0.425
	10	0.276	0.426
	40	—	0.423
5	5	0.258	0.422
	10	0.312	0.422
	40	—	0.420

Only phosphoric acid gives good results.
In solutions, containing 1–5 mg iron, the extinction coefficient undergoes no change. In the absence of iron the extinction coefficient is considerably higher.

In the presence of iron and phosphoric acid the extinction coefficient of the chromium solution is smaller than in the absence of iron. The extinction coefficient of a solution containing 0.06 mg of chromium is practically constant in the presence of 1–5 mg of iron (Table X). For this reason we added 1 mg of iron and phosphoric acid to an acidity of 0.2 n in the following determinations. The relation of the extinction coefficient and the amount of chromium of the solution determined under the described conditions is a linear function (Table XI, Fig. 4) from which we calculated the relations:

$$\varepsilon = 6.60\,x - 0.007$$

$$x = \frac{\varepsilon - 0.007}{6.60}$$

Table XI also shows, that with amounts of 0.01–0.06 mg of chromium the accuracy of the method is within 3%.

TABLE XI

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF CHROMIUM

Concentration: 0.00–0.06 mg Cr and 5 mg Fe per 100 ml
[Determination: after 10 minutes

mg chromium present	ε	mg chromium found	mg chromium error
0.000	0.008	0.0001	+ 0.0001
0.010	0.071	0.0097	— 0.0003
0.020	0.141	0.0206	+ 0.0006
0.030	0.203	0.0297	— 0.0003
0.040	0.267	0.0394	— 0.0006
0.050	0.340	0.0504	+ 0.0004
0.060	0.403	0.0600	0.0000

mg of Cr present: $x = \frac{\varepsilon - 0.007}{6.60}$

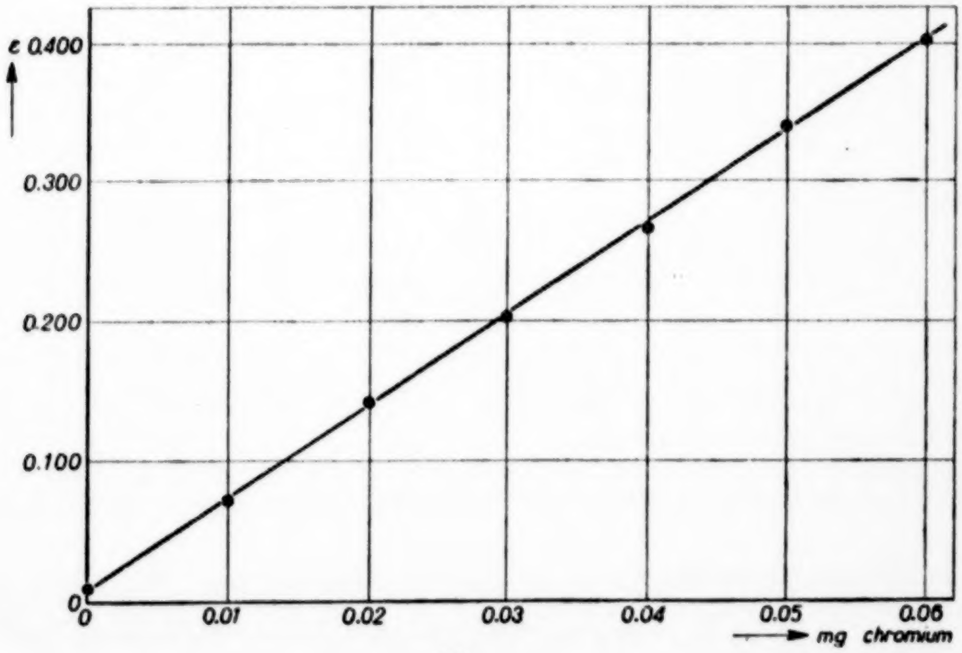


Fig. 4

Table XII gives the influence of Ni, Mn, Mo, Co, Al, Si, V, Ti, Cu and W, in quantities which can normally be present in the solution of chromium obtained in steel analysis. The results show that the influence can be neglected.

References p. 396.

TABLE XII

THE INFLUENCE OF OTHER METALS

Concentration: 5 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes

Concentration mg per 100 ml											ε	mg chromium	
Cr	Ni	Mn	Mo	Co	Al	Si	V	Ti	Cu	W		found	error
0.04	1.0										0.270	0.0400	0.0000
		1.0									0.271	0.0401	+ 0.0001
			1.0								0.272	0.0402	+ 0.0002
				1.0							0.275	0.0407	+ 0.0007
					0.1						0.270	0.0400	0.0000
						1.0					0.271	0.0401	+ 0.0001
							0.1				0.269	0.0399	— 0.0001
								0.1			0.269	0.0399	— 0.0001
									0.1		0.271	0.0401	+ 0.0001
										0.2	0.271	0.0401	+ 0.0001

No interference.

Control analyses of steel samples are given in Table XIII.

TABLE XIII

THE DETERMINATION OF CHROMIUM IN SAMPLES OF IRON AND STEEL OF KNOWN COMPOSITION (RESULTS IN % BY WEIGHT)

Type	Origin	Titrimetric			Colorimetric			error
		highest	lowest	average	highest	lowest	average	
iron	Bur. of Stand. No 7b	—	—	0.01	—	—	0.02	—
	Bur. of Stand. No 4d	—	—	0.01^5	—	—	0.03	—
	284	—	—	0.03	—	—	0.04	—
steel	Bur. of Stand. No 32b	0.65	0.63	0.64	0.65	0.63	0.64	0.00
	Allegheny	24.9	24.0	24.6	24.9	23.9	24.4	— 0.2
	Lingot 4.	0.57	0.55	0.56	0.54	0.53	0.54	— 0.02
	20648	1.07	1.00	1.04	1.07	1.04	1.06	+ 0.02

Accuracy within 4%.

DETERMINATION OF MANGANESE

INTRODUCTION

The manganous ion is oxidised to permanganate in a hot acid solution by alkali periodate.

$$2\ Mn^{+2} + 5\ IO_4^- + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ MnO_4^- + 5\ IO_3^- + 6\ H^+$$

The transmittancy of the solution is a function of the quantity of manganese. The precipitation of the slightly soluble Fe(III) periodate is prevented by the addition of phosphoric acid.

References p. 396.

WILLARD AND GREATHOUSE[10], who introduced the method, recommend an acidity of 2–5 n. Reducing substances reacting with periodate or permanganate are oxidised beforehand with nitric acid. After the addition of periodate the solution is boiled 1 minute and kept hot during another 10 minutes. MEHLIG[11] oxidises traces of reducing impurities by adding more periodate. HAYWOOD[6] and ROWLAND[2] perform a blank on the same solution after reducing the permanganate. SANDELL[3] recommends an acidity of 2 n with low concentrations of Mn and 3.5 n or more with high concentrations. The transmittancy is determined with light of 520–530 mμ. In the presence of chromium SANDELL[3] recommends light of 575 mμ.

EXPERIMENTAL

We determined the transmittancy of a solution containing 0.45 mg of Mn and 50 mg of Fe(III) with light of different wave lengths.

The maximal absorption is shown at about 520 mμ (Ilford filter 604, Table XIV). The following determinations were made with this filter. The influence of the quantity of periodate is shown in Table XV. A quantity of 300 mg is sufficient. Increasing this to 500 mg makes no difference. In our following determinations we added 300 mg.

TABLE XIV

EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE WAVE LENGTH

Concentration: 0.45 mg Mn and 50 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes

Wave length in mμ	ε
430	0.020
470	0.063
490	0.116
520	0.171
550	0.154
580	0.065
600	0.022
690	0.014

Optimal results at wave length 520 mμ.

TABLE XV

INFLUENCE OF PERIODATE

Concentration: 0.9 mg Mn and 50 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes

mg potassium periodate	ε
100	0.304
300	0.338
500	0.338

300 mg potassium periodate is sufficient.

Next we varied the Mn-content from 0.2–0.9 mg, the acidity from 2–4 n, keeping the quantity of Fe constant (50 mg). The results (Table XVI) confirm SANDELL's recommendation, that with a low Mn-content ($\leqslant$ 0.2 mg) the acidity must not be higher than 2 n. With higher acidity the time necessary for the development of the colour becomes too long. A Mn-content of 0.9 mg or higher causes in solutions of 2 n acidity the formation of a precipitate, which redissolves by

TABLE XVI

INFLUENCE OF ACIDITY AND STABILITY

Concentration: 0.2–0.9 mg Mn and 50 mg Fe per 100 ml
Acidity: 2 to 4 normal sulphuric acid

mg manganese	Acidity (normality)	Time (min)	ε	$\varepsilon_{0.2}$
0.2	2	3	0.072	
		30	0.075	
		60	0.076	
	3	3	0.069	
		30	0.073	
		60	0.074	
	4	3	0.062	
		30	0.068	
		60	0.072	
0.4	2	3	0.144	0.072
		30	0.149	0.075
		60	0.150	0.075
	3	3	0.141	0.071
		30	—	—
		60	0.151	0.076
	4	3	0.141	0.071
		30	0.149	0.075
		60	0.154	0.077
0.9	2	3	0.369	0.082
		30	turbid	—
		60	turbid	—
	3	3	0.324	0.072
		30	—	—
		60	0.338	0.075
	4	3	0.330	0.073
		30	—	—
		60	0.338	0.075

$<$ 0.2 mg Mn: acidity $\leqslant$ 2 n

$<$ 0.9 mg Mn and acidity 2 n gives a precipitate; one hour is required to reach maximal colour intensity adding more acid. Even with an acidity of 4 n the time to develop the maximum intensity of the colour is 1 hour. This time can be reduced to some minutes by adding 1 g of ammoniumpersulphate (Table XVII). In all the following determinations this procedure was followed.

TABLE XVII

INFLUENCE OF PERSULPHATE ON THE STABILITY OF THE SOLUTION

Concentration: 0.4 mg Mn and 50 mg Fe per 100 ml
Acidity: 2 normal
Ammonium persulphate: 1 gram

Time (min)	ε
3	0.150 0.150
30	0.150 0.150
60	0.149 0.149

After 3 minutes the optimal value is reached.

A solution containing 0.9 mg of Mn and 50 mg of Fe, acidity 2 n sulphuric acid, gives a precipitate. This can be prevented by using a mixture of equal parts of sulphuric and phosphoric acids (Table XVIII).

TABLE XVIII

INFLUENCE OF SULPHURIC ACID, PHOSPHORIC ACID AND A MIXTURE OF BOTH

Concentration: 0.9 mg Mn and 50 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes
Acidity: 2 normal

Acid	ε
Sulphuric acid	turbid
Phosphoric acid.	0.336 0.337
Sulphuric acid — phosphoric acid (1 : 1)	0.339 0.338

Phosphoric acid has to be present.

The relation between transmittancy and Mn-content, shown in Table XIX (Fig. 5), is a linear function, from which we derived the relations:

$$\varepsilon = 0.373\,x + 0.002$$

$$x = \frac{\varepsilon - 0.002}{0.373}$$

References p. 396.

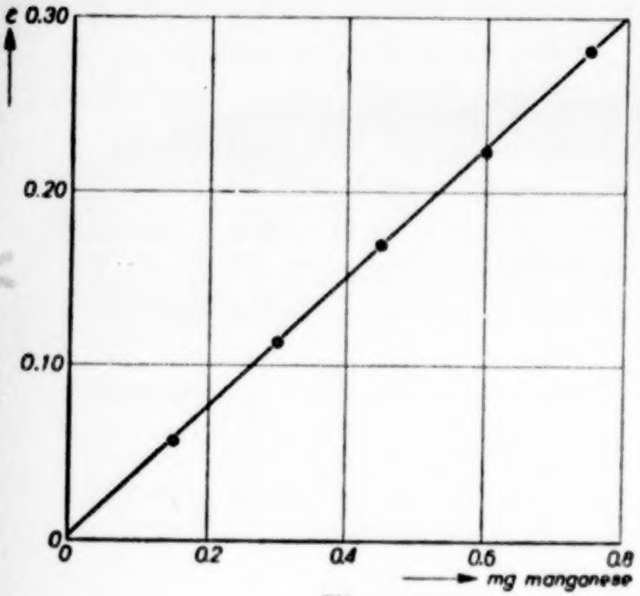


Fig. 5

TABLE XIX

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF MANGANESE

Concentration: 0.00–0.90 mg Mn and 50 mg Fe per 100 ml
Determination: after 10 minutes

mg manganese present	ε	mg manganese found	mg manganese error
0.00	0.000	0.002	+ 0.002
0.15	0.059	0.153	+ 0.003
0.30	0.115	0.303	+ 0.003
0.45	0.171	0.453	+ 0.003
0.60	0.225	0.598	— 0.002
0.75	0.281	0.748	— 0.002
0.90	0.338	0.901	+ 0.001

When x is the quantity of manganese we have the relation: $x = \frac{\varepsilon - 0.002}{0.373}$

From the control analyses in this table we see that with 0.15–0.90 mg of Mn the error is 2% or less.

The influence of Ni, Mo, Co, Al, Si, V, Ti, Cu and W in quantities which can be present in solutions of steel samples can be neglected (Table XX).

TABLE XX

INFLUENCE OF OTHER METALS

Determination: after 10 minutes

Concentration mg per 100 ml											ε	mg manganese	
Mn	Cr	Ni	Mo	Co	Al	Si	V	Ti	Cu	W		found	error
0.45											0.171	0.450	0.000
	10										0.227	0.600	+ 0.150
		10									0.171	0.450	0.000
			4								0.171	0.450	0.000
				0.5							0.173	0.455	+ 0.005
					0.5						0.171	0.450	0.000
						0.3					0.170	0.448	— 0.002
							1				0.173	0.455	+ 0.005
								0.5			0.173	0.455	+ 0.005
									0.5		0.173	0.455	+ 0.005
										0.5	0.174	0.457	+ 0.007

Only chromium interferes.

The influence of chromium can be accounted for by the following correction: $\varepsilon = -0.0055$ for every mg of Cr present in the solution (Table XXI, Fig. 6). This correction can be avoided by performing a blank with the Mn-solution after reducing this with some sodiumnitrite.

References p. 396.

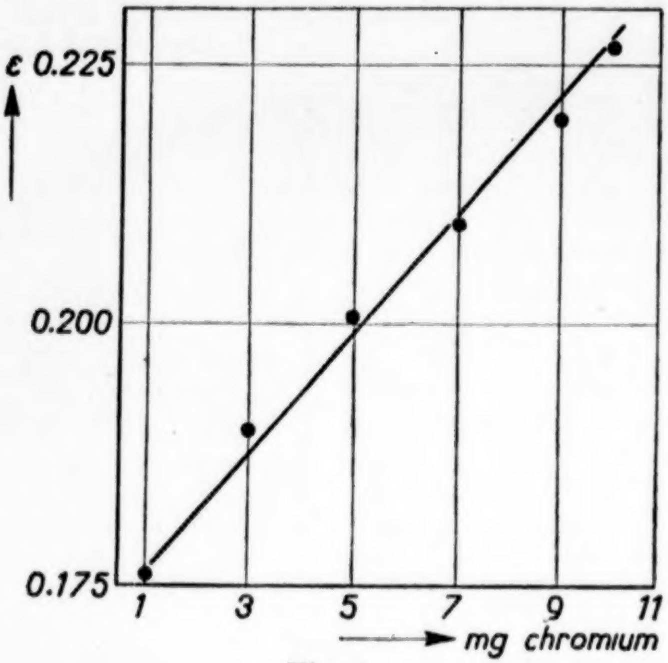


Fig. 6

TABLE XXI

INFLUENCE OF CHROMIUM

Concentration: 0.45 mg Mn, 50 mg Fe and 1–10 mg Cr per 100 ml
Determination: after 10 minutes

mg chromium	ε	
	found	error per mg chromium
0	0.171	
1	0.176	0.005
3	0.190	0.006
5	0.201	0.006
7	0.210	0.005^5
9	0.220	0.005^5
10	0.227	0.005^5

Correction of the extinction coefficient for 1 mg Cr: $\varepsilon = -0.005^5$.

Control analyses with samples of steel are given in Table XXII.

TABLE XXII

THE DETERMINATION OF Mn IN SAMPLES OF IRON AND STEEL OF KNOWN COMPOSITION (RESULTS IN % BY WEIGHT)

Type	Origin	Titrimetric			Colorimetric			error
		highest	lowest	average	highest	lowest	average	
iron	Bur. of Stand. No 7b	0.49	0.467	0.48	0.49	0.47	0.48	— 0.00
	Bur. of Stand. No 4d	0.90	0.89	0.89	0.90	0.91	0.90	+ 0.01
	284	0.36	0.34	0.35	0.36	0.36	0.36	+ 0.01
steel	Bur. of Stand. No 32b	0.63	0.62	0.62	0.62	0.63	0.62	— 0.00
	Allegheny	1.74	1.70	1.71	1.67	1.65	1.66	— 0.05
	Lingot 4.	0.63	0.62	0.63	0.63	0.61	0.62	— 0.01
	20648	0.46	0.46	0.46	0.47	0.45	0.46	— 0.00

The accuracy is within 2%.

Procedure

Weigh 0.5 g of the sample (shavings etc., crushed and sieved < 1 mm) in a high model 500 ml beaker, add 20 ml sulphuric acid (d = 1.50) and 20 ml nitric acid (d = 1.20) and heat until solution is complete. When the metal does not dissolve completely, add 10 ml of hydrochloric acid (d = 1.19). Transfer the solution to a 1000 ml measuring flask and fill up to the mark (S).

Nickel

Measure of this solution (S) a quantity containing approximately 0.25 mg of Ni

References p. 396.

into a 100 ml measuring flask, add 10 ml citric acid (100 g/l) and 5 ml bromine water (saturated), neutralise with ammonia (d = 0.95) and add another 5 ml of ammonia. Cool the solution, add 3 ml dimethylglyoxime (10 g/l ethanol) and fill up to the mark with distilled water (A). Mix after each addition.

Determine the extinction coefficient after 10 minutes with the Spekker absorptiometer using a 100 W lamp and Ilford filter 604. The solution (A) contains

$$\frac{\varepsilon}{1.034} \text{ mg of Ni.}$$

Correction

When the solution (A) contains

more than 10 mg of Fe, $\Delta\varepsilon = -0.006$ for every extra 10 mg Fe
chromium, $\Delta\varepsilon = -0.017$ for every mg of Cr
cobalt, $\Delta\varepsilon = -0.023$ for every mg of Co.

Chromium

Measure of the solution (S) a quantity containing approximately 0.05 mg of Cr into a high model 500 ml beaker, dilute with distilled water to about 100 ml, add 5 ml of a solution of ferro-ammoniumsulphate (1.400 g dissolved in distilled water + 10 ml nitric acid (d = 1.20), diluted with distilled water to 1 liter), neutralise with sodiumhydroxide 1 n, add an extra 10 ml of sodiumhydroxide and 10 ml of hydrogenperoxide (3 %'s). Boil 20 min, add 12 ml of phosphoric acid (d = 1.11) and heat to complete solution. Add 1 drop of dilute potassium permanganate (0.1 n), (to see if the excess of peroxide has been destroyed) and heat till the solution is colourless. Cool and transfer the solution to a 100 ml measuring flask, add 2 ml of diphenylcarbazide (10 g/l aceton), mix and fill up to the mark (B).

Determine the extinction coefficient after 10 minutes using a mercury lamp and a filter with a mean transmission at about 546 mμ. The solution (B) contains:

$$\frac{\varepsilon - 0.007}{6.60} \text{ mg of Cr.}$$

Remark

The diphenylcarbazide solution has to be prepared daily or stored in a refrigerator for not more than one week.

Manganese

Measure 100 ml of the solution (S) into a high model 500 ml beaker, add 10 ml of ammonium persulphate (100 g/l) and 12 ml phosphoric acid (d = 1.11) and boil 10 minutes. Add 300 mg of potassium periodate, boil 3 minutes and heat another 10 minutes (90° C). Cool, transfer the solution to a 100 ml measuring flask and fill up to the mark (C).

Determine the extinction coefficient after 10 minutes using a 100 W lamp and Ilford filter 604.

The solution (C) contains:

$$\frac{\varepsilon - 0.002}{0.373} \text{ mg of Mn}$$

Correction

For every mg of Cr in the solution (C) $\Delta\varepsilon = -0.0055$. This correction can be avoided by performing a blank with the Mn solution after reducing this with sodium nitrite.

When hydrochloric acid had to be added to dissolve the sample, the solution (S) must be evaporated with sulphuric acid and heated to drive off the HCl.

SUMMARY

With the aid of the Spekker absorptiometer the colorimetric determinations of nickel (with dimethylglyoxime), chromium (with diphenylcarbazide) and manganese (after oxidation with periodate) in steel were critically surveyed. The following factors were examined:

wave length of the light,
concentration of the reagents,
stability of the coloured solution,
temperature,
influence of excess iron,
relation of extinction coefficient and concentration of the coloured solution,
influence of Mo, V, W, Ti, Al, Co, Cu, Ni, Cr, Mn, P and Si.

For each determination a recommended procedure is given, with the results of control analyses. The recommended procedures are rapid. They can be used with steels of widely differing composition. The methods are accurate within 5% of the actual value.

1. *Nickel*

After neutralising the solution 5 ml (or more) of concentrated ammonia (0.95) must be added. The temperature of the solution must be kept below 30° C before adding the dimethylglyoxime.

The extinction coefficient is determined with light of 520 mμ.

2. *Chromium*

The chromium is oxidised with hydrogen peroxide in alkaline solution. The influence of iron is eliminated by the addition of phosphoric acid. The recommended acidity is 0.2 n, the quantity of diphenylcarbazide is 2 ml of a 1%'s solution in aceton. The determinations are made with a mercury lamp and filter (546 mμ).

3. *Manganese*

The solution of the sample is boiled with ammoniumpersulphate and then oxidised with 300–500 mg of potassium periodate.

The recommended acidity is 2 n, using a mixture of equal parts of sulphuric and phosphoric acids. The determinations are made with light of 520 mμ.

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent une revue critique de dosages colorimétriques du nickel (avec la diméthylglyoxime), du chrome (avec la diphénylcarbazide) et du manganèse (après oxydation par le periodate) dans les aciers, à l'absorptiomètre Spekker.

References p. 396.

Les facteurs suivants ont été examinés:
longueur d'onde de la lumière
concentration des réactifs
stabilité de la solution colorée
température
influence du fer en excès
relation entre le coefficient d'extinction et la concentration de la solution colorée
influence du: Mo, V, W, Ti, Al, Co, Cu, Ni, Cr, Mn, P et Si.

Pour chaque dosage, on recommande un procédé et on donne les résultats obtenus. Les procédés recommandés sont rapides. Ils peuvent être utilisés pour des aciers de composition très variable. La précision de ces méthodes est de 5%.

1. *Nickel*

Après neutralisation de la solution, on ajoute 5 ml (ou plus) d'ammoniaque concentrée (0.95). La température de la solution doit être maintenue en-dessous de 30°C avant l'addition du diméthylglyoxime.

Le coefficient d'extinction est déterminé avec le filtre de 520 mμ.

2. *Chrome*

Le chrome est oxydé par le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline. Le fer est masqué par addition d'acide phosphorique.

On recommande une acidité de 0.2 n; et on utilise 2 ml d'une solution de diphénylcarbazide à 1% dans l'acétone. Le dosage s'effectue avec une lampe à mercure et un filtre 546 mμ.

3. *Manganèse*

La solution à analyser est portée à ébullition après addition de persulfate d'ammonium et oxydée ensuite avec 300–500 mg de periodate de potassium.

On recommande une acidité de 2 n, obtenue par un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Les déterminations sont effectuées avec le filtre 520 mμ.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe des Spekker Absorptiometers wurden die kolorimetrischen Bestimmungsmethoden von Nickel (mit Dimethylglyoxim), Chrom (mit Diphenylcarbazid) und Mangan (nach Oxydation mit Perjodat) in Stahl kritisch untersucht. Folgende Faktoren wurden geprüft:

Wellenlänge des Lichts, Konzentration der Reagentia, Stabilität der gefärbten Lösung, Temperatur, Einfluss von Eisenüberschuss, Beziehung zwischen Extinktionskoeffizient und Konzentration der gefärbten Lösung, Einfluss von Mo, V, W, Ti, Al, Co, Cu, Ni, Cr, Mn, P und Si.

Für jede dieser Bestimmungen wird ein empfohlenes Verfahren angegeben, zusammen mit den Resultaten von Kontrollanalysen. Die empfohlenen Verfahren sind schnell ausführbar. Sie können bei Stählen von stark verschiedener Zusammensetzung benutzt werden. Die Methoden sind innerhalb von 5% des wirklichen Gehaltes genau.

1. *Nickel*

Nach dem Neutralisieren der Lösung müssen noch 5 (oder mehr) ml konzentrierter Ammoniak (0.95) hinzugefügt werden. Die Temperatur der Lösung muss unter 30° C sein, bevor das Dimethylglyoxim zugefügt wird.

Der Extinktionskoeffizient wird mit Licht von der Wellenlänge 520 mμ bestimmt.

2. *Chrom*

Das Chrom wird mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung oxydiert. Der Einfluss von Eisen wird durch Zufügen von Phosphorsäure eliminiert. Die empfohlene Azidität beträgt 0.2 *N*, die Diphenylcarbazidmenge ist 2 ml einer 1% igen Lösung in Azeton. Die Bestimmungen werden mit einer Quecksilberlampe und mit einem Filter (546 mμ) ausgeführt.

3. *Mangan*

Die Lösung wird gekocht mit Ammonpersulfat und K-periodat. Der Säuregrad von 2 n wird erhalten durch Hinzufügen von einer Mischung von gleichen Mengen Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten erfolgt bei Wellenlänge 520 mμ.

REFERENCES

[1] K. Dietrich, K. Schmidt, *Z. Anal. Chem.*, 109 (1937) 25.
[2] W. M. Murray Jr., S. E. Q. Ashley, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 2.
[3] E. B. Sandell, *Colorimetric determinations of traces of metals*, page 70, 189, 312, 339 (1944).
[4] G. R. Makepeace, C. H. Craft, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 375.
[5] A. M. Mitchell, M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 380.
[6] F. W. Haywood, A. A. R. Wood, *Metallurgical analysis by means of the Spekker photoelectric absorptiometer*, page 41, 55, 62 (1944).
[7] B. Lange, *Kolorimetrische Analyse*, page 114, 139, 142 (1941).
[8] A.S.T.M.-methods, chemical analysis of metals, page 69 (1946).
[9] J. F. Ege Jr., L. Silverman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 19 (1947) 693.
[10] Willard and Greathouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 2366.
[11] J. P. Mehlig, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 274.
[12] G. P. Rowland Jr., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 442, 444.
[13] F. D. Snell, C. T. Snell, *Colorimetric methods of analysis I*, page 314, 332, 624 (1945).

Received March 18th, 1948

NOTES ON MASKING OF MOLYBDENUM-, TUNGSTEN-, AND VANADIUM-REACTIONS BY FLUORIDE

by

F. FEIGL

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasil)

By the chemical examination of molybdenum in a mineral sample it has been found that xanthogenate reacted negatively, though the spectroscopic examination showed the evident presence of molybdenum. As the material contained fluorine it might be suspected that the sensitive xanthogenate reaction would be prevented by the presence of fluorine *i.e.*, thet the molybdenum would be masked[1]. This was confirmed by experiments with pure molybdate solutions to which an excess of alkali fluoride had been added. Generally the efficiency of a masking reagent is not limited to a single reaction of a kind of ion, but always a series of reactions is hindered. Therefore the influence of fluoride ions on other molybdate reactions was examined. As it is known that the chemical behaviour of tungsten and vanadium is in many respects similar to that of molybdenum, analogous experiments have been made with fluorine-containing solutions of alkali tungstate and alkali vanadate.

In analytical text-books only one reference to the influence of fluorine on metalacids-reactions was found, i.e., the information, that hydrofluoric acid interferes in the reaction of tungstate with metallic zinc and mineral acids[2]. The results of the examinations of the influence of fluoride ions on analytical reactions[3] of the three above mentioned metal acids is shown by Tables I to III.

For the tests 0.1–0.001 N-solutions of the alkali salts were employed. Almost all reactions were made in acetic acid solution. As F'-ion-donator potassium bifluoride was used.

As shown by the first table, all reactions of the MoO_4''-ion are masked. The amount of fluoride necessary to mask depends on the reaction in question; for example, the amount of KHF_2 necessary for masking the Ag_2MoO_4-precipitation is not sufficient to mask the precipitation with 8-hydroxyquinoline, the latter being more insoluble than Ag_2MoO_4.

---

[1] It is usual to speak of masking of a reaction when, after addition of a certain compound, a reaction that normally should take place, fails to occur. It would be more correct to say that the element (atom-group) to be detected is masked with reference to the expected reaction.

[2] B. K. Mc Alpine, F. B. A. Soule, *Qualitative Chemical analysis*, New York 1933, p. 292, (footnote).

[3] For details regarding the execution of the respective tests and literature comp: *2e Rapport de la Commission internationale de Réactions et Réactifs analytiques nouveaux*, Bâle 1945. B. K. McAlpine and B. A. Soule, *loc. cit.*

F. Feigl, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3rd ed., New York 1946.

TABLE I

MoO_4''-ION-REACTIONS

Reagent	In absence of Fluorine	In presence of Fluorine
$AgNO_3$	white precipitate	no reaction
$K_4Fe(CN)_6$	red-brown-precipitate	,, ,,
KCNS + Reduction . . .	red colour	,, ,,
H_2O_2	yellow colour	,, ,,
8-Hydroxyquinoline. . . .	yellow precipitate	,, ,,
Rhodamine B	violet precipitate	,, ,,
Alkali Xanthogenate . . .	violet precipitate	,, ,,
Benzoin-oxime	white precipitate	,, ,,

TABLE II

WO_4''-ION-REACTIONS

Reagent	In absence of Fluorine	In presence of Fluorine
Mineral acid	white precipitate	no reaction
$AgNO_3$	white precipitate	,, ,,
$SnCl_2$	blue precipitate	,, ,,
Zn + HCl	blue precipitate	,, ,,
Benzidine	white precipitate	,, ,,
Diphenyline	white precipitate	,, ,,
Cinchonine.	white precipitate	,, ,,
8-Hydroxyquinoline . . .	yellow precipitate	,, ,,
Rhodamine B	violet precipitate	,, ,,

According to Table II, WO_4''-reactions are masked by fluor-ions in the same way as MoO_4''-reactions. The reaction with Rhodamine B is remarkable. Adding drop by drop aqueous dye-stuff solution to a fluorine-containing acid solution of alkali tungstate, no precipitation occurs at first, whereas in the fluorine-free solution precipitation occurs immediately. By continued addition of the dye-stuff a precipitation occurs also in the fluorine-containing solution. When the addition of dye-stuff is stopped and the suspension is heated, the precipitate formed disappears, and, upon cooling, reprecipitates. Considering the fact that the rhodamine-precipitation in the fluorinefree solution remains stable under heating, the behaviour of the precipitation in the fluorine-containing solution is a clear demonstration of the influence of temperature on the masking reaction. Obviously the masking of the WO_4''-ions is increased with higher temperature.

TABLE III

VO_3'-ION-REACTIONS

Reagent	In absence of Fluorine	In presence of Fluorine
Zn + HCl	blue colour	no reaction
$AgNO_3$	yellow precipitate	no reaction
$K_4Fe(CN)_6$	green precipitate	yellow precipitate
H_2O_2	yellow colour	no reaction
Benzidine	green precipitate	violet precipitate
8-Hydroxyquinoline	brown precipitate	blue-green colour
Cupferron	red-brown precipitate	red-brown precipitate

According to Table III, there is no doubt that also reactions of VO_3'-ions are masked by fluoride-ions, though there exist remarkable exceptions. A distinct difference from MoO_4'' and WO_4''-ions is shown in the behaviour towards potassium ferrocyanide. Instead of preventing a precipitation (as in the cases of molybdenum and tungsten) a yellow precipitate is formed. The composition of the precipitate has not yet been verified, as it decomposes when dried. It is probable that the precipitate is a double compound between $H_4[Fe(CN)_6]$ and fluorised vanadic acid (see below). To this supposition corresponds the fact that the precipitate is soluble in ammonia and alkalis. The reaction between vanadic acid and 8-hydroxyquinoline is remarkable. When heated, as is known a brown-violet precipitate is formed, which is soluble in chloroform. However, when this reaction is carried out in the presence of not too much fluoride, no precipitation occurs, and there appears only a blue-green colour. When this coloured solution is extracted with chloroform, the latter takes the same colouring as in absence of fluoride-ions. This surprising behaviour could be explained by extraction of the reaction-product by chloroform, displacing the masking equilibrium. However there are indications that other influences will also have to be taken into consideration.

According to I–III, all MoO_4'' and WO_4''-reactions and most of the VO_3'-ion-reactions are prevented by presence of an excess of fluoride-ions. The reason for these maskings obviously lies in the formation of fluorised molybdenic, tungstic and vanadic acids, or their respective ions. Salts of such fluorised acids with alkalis and some heavy metals have been known for a long time and have been isolated in different manners[4]. It has been unknown until now, however, that the fluorising reaction, for example, $MoO_4'' + 4HF \rightleftharpoons [MoO_2F_2]'' + 2H_2O$ occurs in all concentrations instantly and completely. Therefore the above masking reaction (analogous reactions are valid for tungstic and vanadic acids) reduces the original anion concentration so much, that the solubility product or ion-product for precipitations or colour-reactions cannot be exceeded. As to be expected, precipitations or colourreactions of the above mentioned metallic acids already executed disappear upon addition of an excess of alkali fluoride. Excepted are, of course, redox-reactions, the reversibility of which requires oxidations. The fluorised metallic acids can be considered as derivates from molybdenic, tungstic and vanadic acids, in which, instead of one oxygen-atom, two atoms of fluoride are joined with the metal atom. Therefore, the here described examples for masking belong to the relatively small number of masking by principal valences[5].

---

[4] J. W. MELLOR, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Vol. 11, New York 1938, pp. 610, 838.

All masking-reactions are equilibrium reactions, independent of the formation of complex-compounds or normal non-complex compounds. Therefore a certain kind of ion never disappears completely; it only disappears to the extent as required by the equilibrium-constant of the masking reaction and the concentration of the reaction-components. This fact shows the possibility of liberating a certain kind of ion from masking by removing the masking reagent, and therewith re-establishing its former reactivity. This procedure, which has been known for a long time and sometimes has been used for analytical purposes, has been called "Demasking"[6]. It is clear that demasking only occurs when the concentration of a masking reagent in the equilibrium of a masking reaction is sufficient to react with the demasking reagent. In the present case of masking of MoO_4-$''$, WO_4''- and VO_3'-ions by fluoride, boric acid can act as demasking reagent. The demasking is based on the reaction $4HF + H_3BO_3 \rightarrow HBF_4 + 3H_2O$. By the above reaction, HF is removed from the equilibrium of the masking reaction, and therefore the normal reactivity of MoO_4''-, WO_4''- and VO_3'-ions is reestablished[7].

The masking of MoO_4'', WO_4'' and VO_3'-ion reactions by fluoride-ions and the demasking by boric acid constitute nice classroom-experiments in analytical and complex chemistry. The following procedures are recommendable:

To an acetic acid solution of alkali molybdate an excess of $AgNO_3$ solution is added, and therefore a precipitation of Ag_2MoO_4 is formed. Then, drop by drop, a solution of KHF_2 is added, which make the silver-precipitation disappear (Masking). The clear solution thus obtained is divided in 3 parts: To one part a saturated solution of boric acid in water is added. The silver-precipitation reappears (Demasking). To the second part a solution of 8-hydroxyquinoline acetate is added. A yellow precipitation of molybdenum oxinate is formed. To the third part a considerable quantity of KHF_2 is added before the addition of hydroxyquinoline. In this case no precipitation occurs. (The last two experiments prove that masking depends on the quantity of the masking reagent).

When tests for detection of molybdenum or tungsten are carried out, the eventual presence of fluoride-ions is to be taken into consideration, because a great excess of fluorideions can prevent completely the most sensitive reactions of the above mentioned two metals. In such cases the demasking effect of boric acid can be of good use.

---

[5] Comp. F. FEIGL and I. D. RAACKE, *Anal. chim. Acta* 1 (1947) 317.

[6] F. FEIGL, *Laborat. Manual of Spot Test*, New York 1943, pag. 148.

[7] Boric acid was first used for demasking of the complex $[FeF_6]'''$-ion by O. L. BARNEBEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915) 1481.

As Table III shows, acidic vanadate solutions containing fluoride ions are not masked against all reactions. In this lies a noteworthy difference in behaviour between molybdate and tungstate solutions containing fluoride ions. The experiments on the use of this analytical difference are not yet completed.

Acknowledgement.

I wish to thank here Mr L. BAUMFELD, who has assisted me in carrying out much of the experimental work.

SUMMARY

In acid and fluoride-ion-containing solutions all precipitation- and colour-reactions of MoO_4''- and WO_4''-ions and the greater part of VO_3'-ion reactions do not occur. The masking is based on the formation of fluorised ions of the mentioned metalacids. Demasking is possible by addition of boric acid.

Classroom-experiments demonstrating the phenomena of masking and demasking are described.

RÉSUMÉ

En solutions acides renfermant l'anion fluorhydrique, toutes les réactions de précipitation et de coloration des ions MoO_4'' et WO_4'' et la plupart des réactions de l'ion VO_3' n'ont pas lieu. Le masquage est dû à la formation d'ions fluorés des anions mentionnés. Le démasquage est possible par addition d'acide borique.

Des expériences démontrant les phénomènes de masquage et de démasquage sont décrites.

ZUSAMMENFASSUNG

In sauren, Fluorionen enthaltenden Lösungen unterbleiben alle Fällungs- und Farbreaktionen der MoO_4''- und WO_4''-Ionen, sowie zahlreiche Reaktionen der VO_3'-Ionen. Die Maskierung beruht auf der Bildung fluorierter Ionen der betreffenden Metallsäuren. Eine Demaskierung ist möglich durch Zugabe von Borsäure.

Vorlesungsversuche zur Demonstration der Effekte der Maskierung und Demaskierung werden beschrieben.

Received January 6th, 1948

DIAMINOBENZIDINE AS A REAGENT FOR VANADIUM AND SELENIUM

by

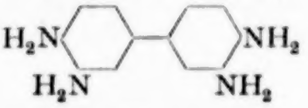
J. HOSTE

Laboratory for analytical Chemistry, University of Ghent (Belgium)

I. INTRODUCTION

The use of benzidine as a qualitative drop reagent has already been described in detail in the literature. Actually this compound, on oxidation, gives rise to a blue coloured compound having a meroquinonoid structure. Thus in acid media, one obtains a fairly selective reaction with V^{+5}-ions[1], while in alkaline media this compound can be used for detecting cerium, cobalt, manganese and silver, which also give rise to benzidine-blue by autoxidation[2].

It appeared to us that the study of other amino-diphenyl derivatives was not without importance. Hence we have studied first of all 3.4-3'.4'-tetra-aminodiphenyl, which one would expect to show a certain analogy with benzidine.



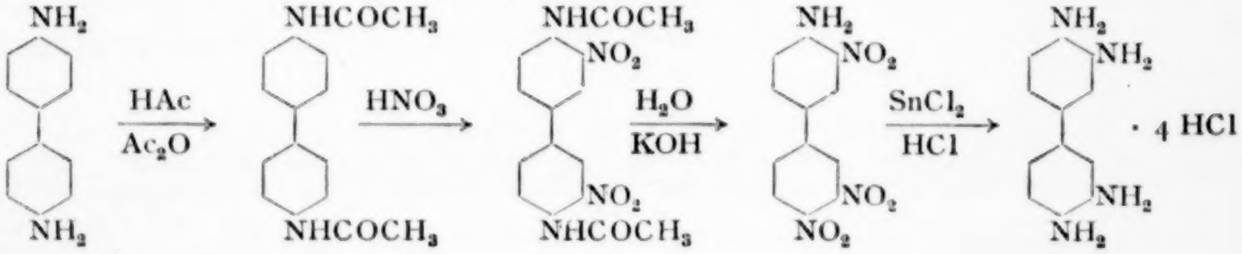
Diaminobenzidine

This compound, called diaminobenzidine by PIEN, has already been studied by him in connection with the estimation of diacetyl in butter[3, 4].

II. PREPARATION OF THE REAGENT

Since this compound is not yet available commercially, we give below a description of the preparation of diaminobenzidine as given by the previous author at the International Congress for pure and applied Chemistry held in London in 1947. When prepared in this way the compound is quite colourless and may be kept for a fair period.

A. REACTION SCHEME



References p. 408.

B. METHOD

1. *Acetylation of benzidine*

Benzidine, 25 g, is ground into a paste with 50 ml of glacial acetic acid and then treated slowly with 30 g of acetic anhydride, the mass becoming very warm. The resultant acetyl derivative is filtered off, boiled with alcohol to purify it and, after cooling, is filtered off and dried.

2. *Nitration*

The acetylated benzidine (30–35 g) is introduced in portions of one to two grams into 120–140 g of fuming nitric acid ($d = 1.48$), while the reaction mixture is cooled (temperature below 40°). The reaction mixture must be worked up quickly and as soon as the last portion is added, the solution is poured into 2–3 litres of cold water, washed and finally dried.

3. *Hydrolysis of the acetyl derivative*

The nitro-derivative (48 g) is suspended in 300 ml of alcohol and to the mixture is added 20 g of potassium hydroxide dissolved in 100 ml of water. The mixture is boiled for 5 min and on cooling, crystals separate from the red solution and are filtered off and subsequently dried.

4. *Reduction*

For 5 g of nitro-derivative a solution of 27.5 g of stannous chloride dissolved in 25 ml of 10 *N*-hydrochloric acid is prepared. This is heated on the water bath and the nitro-derivative is added in small quantities at a time. The reduction is complete after warming on the water-bath for a further two hours.

5. *Separation of the hydrochloride*

10 *N*-Hydrochloric acid, 50 ml, is added to the reduced solution, which is then allowed to stand aside and the crystalline precipitate is filtered off, redissolved in 200 ml of water, a current of hydrogen sulphide passed through the solution to remove tin, which is filtered off. The motherliquids are then treated with hydrochloric acid until at least 3 *N*. The chlorhydrate precipitates completely after ½ hour. It is dried in vacuum and kept in the dark. In this way the resultant product may be kept for long periods.

III DIAMINOBENZIDINE AS A REAGENT FOR VANADIUM

A. PRELIMINARY INVESTIGATION

Like benzidine, diaminobenzidine gives rise to a coloured compound on oxidation. The resultant dyestuff is violet and considerably more soluble than benzidine-blue, which makes it less suitable for a spot test on paper, since the dyestuff diffuses in the paper and the reaction thereby loses in sensitivity.

References p. 408.

The ions mentioned in Table I were examined systematically with a 0.5% solution of diaminobenzidine hydrochloride in water (in which the hydrochloride is readily soluble) as regards their behaviour towards this reagent. Columns 1, 2 and 3 give the results in neutral, alkaline (3 N–NH_3) and acid (3 N–HCl) media, respectively. Phenomena which are to be ascribed exclusively to the ammoniacal or hydrochloric acid medium itself, were not recorded, for simplicity, unless they had a disturbing effect.

The procedure was as follows:

One drop of the solution to be examined was placed on a spot plate followed by one drop of reagent, one drop of 6 N–NH_3 or of 6 N–HCl being added before the addition of the reagent when an alkaline or acid medium was being investigated.

TABLE I

No	Ion	Compound	Conc.	1	2	3	4
1	Ag	$AgNO_3$	10^{-2}	Colourless	Brown	Colourless	Colourless
2	Hg^{1}	$Hg_2(NO_3)_2$	10^{-2}	Colourless	Brown	Colourless	Colourless
3	Cu^{11}	$Cu(NO_3)_2.2\,H_2O$	10^{-2}	Blue	Black	Blue	Blue
4	Pb	$Pb(NO_3)_2$	10^{-2}	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless
5	Bi	$BiONO_3.4\,H_2O$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
6	Cd	$Cd(NO_3)_2.4\,H_2O$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
7	As	As_2O_3	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
8	Sb^{111}	$SbCl_3$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
9	Sn^{11}	$SnCl_2.2\,H_2O$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
10	Au	$AuCl_3$	10^{-2}	Black	Black	Violet	Violet
11	Ru	$RuCl_3$	10^{-3}	Brown	Black	Brown	Brown
12	Rh	$RhCl_3.4\,H_2O$	10^{-3}	Deep brown	Green	Deep brown	Deep brown
13	Pd	$PdCl_2$	10^{-2}	Yellow	Black	Yellow	Yellow
14	Os	OsO_4	10^{-3}	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless
15	Ir	$IrCl_3$	10^{-2}	Green	Green	Green	Green
16	Pt	$H_2PtCl_6.6\,H_2O$	10^{-2}	Red-brown	Black	Yellow	Yellow
17	Se	H_2SeO_3	10^{-2}	Yellow ↓	Yellow ↓	Yellow ↓	Yellow ↓
18	Te	Na_2TeO_3	10^{-2}	White ↓	White ↓	Colourless	Colourless
19	Ge	GeO_2(2 N-KOH)	10^{-3}	Colourless	Colourless	,,	,,
20	Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\,H_2O$	10^{-2}	Grey	Grey-blue	,,	,,
21	W	$Na_2WO_4.2\,H_2O$	10^{-2}	White ↓	White ↓	,,	,,
22	V	NH_4VO_3	10^{-2}	Deep grey	Deep grey	Violet	*Violet*
23	Nb	Nb_2O_5(2 N-KOH)	10^{-2}	,,	Colourless	,,	,,
24	Ta	Ta_2O_5(2 N-KOH)	10^{-2}	—	,,	—	—
25	Al	$Al(NO_3)_3.9\,H_2O$	10^{-2}	Colourless	,,	Colourless	Colourless
26	Fe	$Fe(NO_3)_3.9\,H_2O$	10^{-2}	Red-brown	Black	Violet	,,
27	Cr	$Cr(NO).9\,HO$	10^{-2}	Violet	Grey-green	Violet	*Light violet*
28	UO_2	$UO_2(NO_3)_2.6\,H_2O$	10^{-2}	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
29							
30							
31	Nd	$Nd(NO_3)_3.6\,H_2O$	10^{-3}	Deep pink	Deep pink	Deep pink	Deep pink
32	La	$La(NO_3)_3.6\,H_2O$	10^{-3}	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless
33	Ce	$Ce(NO_3)_3.6\,H_2O$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
34							
35	Y	$Y(NO_3)_3$	10^{-3}	,,	,,	,,	,,

No	Ion	Compound	Conc.	1	2	3	4
36	Ti	$TiCl_4$	10^{-2}	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
37	Zr	$Zr(NO_3)_4$	10^{-2}	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless
38							
39	Th	$Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$	10^{-3}	,,	,,	,,	,,
40	Be	BeO	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
41	Tl	$TlNO_3$	10^{-3}	,,	,,	,,	,,
42							
43	Ga	Ga	10^{-3}	,,	,,	,,	,,
44	In	In	10^{-3}	,,	,,	,,	,,
45	Zn	$Zn(NO_3)_2$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
46	Mn	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
47							
48	Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	10^{-2}	Pink	Pink	Pink	Pink
49	Ni	$Ni(No_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	10^{-2}	Green	Green	Green	Green
50							
51	Ba	$Ba(NO_3)_2$	10^{-2}	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless
52	Sr	$Sr(NO_3)_2$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
53	Ca	$CaCO_3$ (in HCl)	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
54	Mg	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
55	Li	LiCl	10^{-3}	,,	,,	,,	,,
56	Na	NaCl	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
57	K	KNO_3	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
58	Rb	RbCl	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
59	Cs	CsCl	10^{-2}	,,	,,	,,	,,
60	NH_4	NH_4NO_3	10^{-2}	,,	,,	,,	,,

Remarks:

1. The ions are numbered in the same order as used in the 2nd Report[1].
2. The test solutions were prepared according to the method given by NOYES[4] or by NOYES AND BRAY[5], unless otherwise stated.

From the results given in Table I it appears that diaminobenzidine in an acid medium gives a violet oxidation product with V^{+5}, Au^{+3} and Fe^{+3}. Of course, strongly oxidizing ions like Ce^{+4}, MnO_4^{-1} and CrO_4^{-2}, also react. If use is made of phosphoric acid instead of hydrochloric acid, the reaction with Fe^{+3} is eliminated; these results are collected together in Column 4.

B. DESCRIPTION OF THE REACTION

1. *Mechanism*

Diaminobenzidine gives rise to a violet coloured oxidation product, probably having a structure similar to that of benzidine-blue.

2. *Method*

On a spot plate: One drop of phosphoric acid ($d = 1.80$) and one drop of reagent are added successively to a drop of the tested solution. In the presence of V^{+5} an intense violet coloration is produced.

References p. 408.

3. *Sensitivity and specificity*

Dilution limit: D 1 : $2.10^{-5,3}$.

In the absence of oxidising ions the reaction is specific to V^{+5}. Oxidizing ions as Au^{+3}, Ce^{+4}, MnO_4^{-1} and CrO_4^{-2}, should be avoided. Besides, the actual colour of Cr^{+3} interferes if the concentration of this element is greater than 1 : 2.10^3. The presence of SO_4^{-2} should also be avoided since diaminobenzidine sulphate is only slightly soluble. A yellow precipitate is formed with SeO_3^{-2}, so that in presence of a concentration of 10^{-2} of Se, V^{+5} can be detected with certainty only to 1 : 2.10^4. The elements Fe^{+3}, Mo^{+6}, W^{+6}, Ti^{+4} and Mn^{+2} in a ratio of 1000 : 1 do not affect the reaction. The remaining elements in a ratio of 100 : 1 do not interfere with the reaction.

4. *Reagents*

a. 0.5% diaminobenzidine hydrochloride in water (the solid reagent can be kept indefinitely, but the solution slowly becomes coloured when exposed to air).

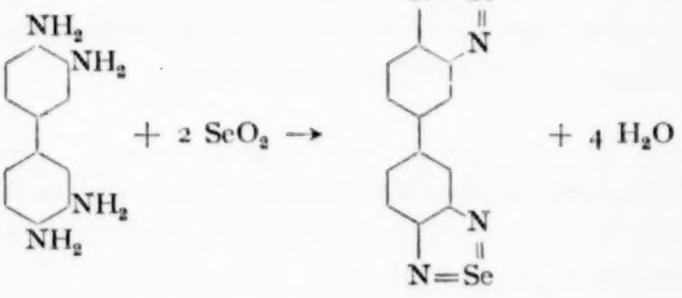
b. phosphoric acid (*d* = 1.80).

IV. DIAMINOBENZIDINE AS A REAGENT FOR SELENIUM

From the examination of diaminobenzidine as a reagent for V^{+5}, it has already appeared that selenous acid in either neutral, alkaline or acid media, gives rise to a yellow coloured, insoluble compound. Thanks to its great sensitivity, this reaction is of practical significance for qualitative analysis. In the EMICH tube it is indeed possible to detect Se^{+4} at concentrations down to D = 1 : 10^6.

A. MECHANISM OF THE REACTION

Unlike most of the reactions used for the detection of selenium, the reaction described here does not depend on an oxidation-reduction process. The diaminobenzidine is not oxidised by selenous acid, but a dipiazselenole is formed, as has already been described for other ortho-diamines. With toluylene diamine, for instance, methylpiazselenole is formed, while 1.8-naphthylene diamine gives rise to the corresponding naphthylenepiazselenole[6]. When one molecule of diaminobenzidine is allowed to react in aqueous solution with two molecules of selenous acid, a yellow precipitate of diphenyldipiazselenole is formed immediately:



References p. 408.

1. *Identification of the piazselenole*

Diaminobenzidine hydrochloride (100 mg) is dissolved in 100 ml water and to the solution is added 44 mg of selenium (as selenous acid), a yellow precipitate of diphenyldipiazselenole being produced immediately. After standing for a little while, it is filtered, washed with water and then recrystallised twice from glacial acetic acid. The pure compound melts at 292° (uncorr.).

The dipiazselenole is insoluble in water, 6 N-HNO_3, 11 N-HCl or 6 N-NH_3 and slightly soluble in alcohol and boiling glacial acetic acid. It crystallises from the latter, on cooling, in the form of small needles, sometimes aggregated to star-like clusters. The compound is fairly stable to oxidation, but it is reduced, however, by stannous chloride giving elemental selenium. The basic properties of the compound are very weak. With 35 N-sulphuric acid, however, a red coloured salt is obtained, which immediately hydrolysed on addition of water.

2. *Analysis*

Nitrogen determination (micro-Dumas)

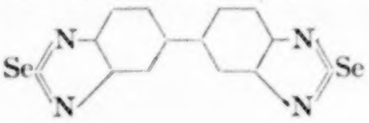
3.041 mg 0.415 ml N_2 (p 443 mm; t 22°) 15.43% N

Selenium determination

After destruction with fuming nitric acid at 250°, the solution is diluted with water, neutralised with ammonia and reduced to elemental selenium with an excess of hydrazine hydrate.

0.1170 g of product gave 0.050 g Se *i.e.*, 43.53% Se.

Calculated for



($C_{12}H_6N_4Se_2$): 15.38% N and 43.41% Se.

B. DESCRIPTION OF THE ANALYTICAL REACTION

1. *Method*

Ten drops of the solution to be examined (3 N-HCl) are introduced into an EMICH tube and three drops of the reagent are then added. In the presence of Se (as selenous acid) there is produced immediately a yellow, amorphous precipitate, or, for very low concentration ($1 : 10^5$ and lower), a yellow coloration. For detecting small concentrations of selenium it is essential to use a perfectly colourless reagent and it is necessary to carry out a blank. The colour intensity is a maximum only after a duration of about 5 minutes.

2. *Sensitivity and specificity*

Dilution limit: $D = 1 : 10^6 = 10^{-6}$.

The reaction is specific for Se^{+4}.

Of all the ions investigated only Se^{+4} gives rise to the formation of a yellow precipitate. Se^{+6} gives rise to a weak reaction (simultaneous presence of Se^{+4}?). A piazthiazole is formed with sulphur dioxide but it is colourless. Oxidising con-

References p. 408.

stituents must be eliminated otherwise they give rise to a violet oxidation product. Fe^{+3} also should be fixed by combination with KF. Mo^{+6} gives a pale blue tint such that at a concentration of 10^{-2} of Mo, Se can be detected only to 10^{-5}. Te^{+4} and Te^{+6} do not give the reaction. As already established by FEIGL[7], small quantities of Se can always be detected in commercial Te salts. About 0.01% of Se can be clearly recognised in a 10^{-2} solution of Te. All the other ions given in Table I were examined at a dilution of 100 : 1. They do not interfere with the reaction except in so far as their own colour acts deleteriously.

3. *Reagents*

2.5% diaminobenzidine hydrochloride in water.

We thank Mr PIEN, who so willingly placed a sample of diaminobenzidine at our disposal. We would express our best thanks also to Prof. Dr J. GILLIS who proposed us this investigation.

SUMMARY

First of all diaminobenzidine is described as a reagent for V^{+5}. It behaves in this respect, similarly to benzidine. On the other hand, with selenium there is formation of a piazselenole, which is insoluble in both acid and alkaline media and is intensely yellow coloured. Hence it is possible to detect Se^{+4} in this way in dilutions down to 1 : 10^6. At the same time the reaction is quite specific, but is interfered with by the presence of oxidizing constituents.

RÉSUMÉ

Tout d'abord, la diaminobenzidine est décrite comme réactif de V^{+5}. Elle se comporte comme la benzidine.

D'autre part, avec le sélénium, il y a formation d'un piazselenole insoluble et d'une coloration jaune, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide.

Il est possible de déceler, à l'aide de ce réactif, le sélénium en dilution 1 : 10^6.

En plus, la réaction est tout à fait spécifique, mais elle est gênée par les oxydants.

ZUSAMMENFASSUNG

Zunächst wird Diaminobenzidin als Reagens auf V^{+5} beschrieben. Es verhält sich dabei ähnlich wie Benzidin. Andererseits tritt mit Selen die Bildung eines Piazselenols auf, das sowohl in sauren wie alkalischen Media unlöslich ist und intensiv gelb gefärbt ist. Dadurch ist es möglich Se^{+4} auf diese Weise in Verdünnungen bis zu 1 : 10^6 zu bestimmen. Gleichzeitig ist die Reaktion sehr spezifisch, wird aber durch die Anwesenheit oxydierender Bestandteile gestört.

REFERENCES

[1] Second Report: *Reagents for qualitative Inorganic Analysis.* New York–Amsterdam 1948.
[2] F. FEIGL, *Qualitative Analysis by Spot Tests.* New York–Amsterdam 1946.
[3] J. PIEN, *Le Lait,* 17 (1937) 673.
[4] A. A. NOYES, *Qualitative Chemical Analysis.* New York 1923.
[5] A. A. NOYES AND W. C. BRAY, *A System of Qualitative Analysis,* New York 1927.

Received March 19th, 1948

NOTES ON ANALYTICAL PROCEDURES

IV. COLORIMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM IN WATER

by

H. A. J. PIETERS

Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

The use of titan yellow in the colorimetric estimation of magnesium is well known. We developed a tentative procedure applying the general principles of the colorimetric determination of Mg to devise a simple method of determining Mg in water without the use of special apparatus. The method is rapid and can be used when no stress is laid on the accuracy, which is of the order of 5%.

When magnesium hydroxide is precipitated from a dilute solution containing titan yellow, the precipitate has a yellow colour owing to the adsorption of part of the pigment. When the solution contains a protecting colloid a red liquid results. The intensity of the red colour is a function of the magnesium-content of the solution. With the aid of a photometer the magnesium can be determined accurately. In water the determination is possible with a reasonable accuracy without the use of a photometer.

Glycerol and starch are used to stabilise the colloidal state of the precipitate. The pigment must be present in excess, the quantity and the concentration of the NaOH influence the result and therefore must be kept constant. Calcium intensifies the colour up to a certain maximum. The quantity of electrolytes should not be too large, iron and aluminium must be absent.

With a view to proper comparison of the colours, the quantity of the solution taken for analysis must not contain more than 1 mg of magnesium. The following method gives satisfactory results.

PROCEDURE

Reagents

1. Calcium chloride (1 mg of Ca^{+2} per ml);
2. Magnesium sulphate (0.10 mg of Mg^{+2} per ml);
3. Glycerol;
4. Starch (20 g/l);
5. Titan-yellow (1 g/l);
6. 2.00 n NaOH.

References p. 410.

The solutions of titan yellow and of Mg sulphate must be fresh. Transfer not more than 45 ml of the sample containing 1 mg of Mg or less as well as increasing quantities of the standard magnesium solution to graduated flasks of 100 ml. Dilute the contents of each flask, with distilled water to 45 ml, and add consecutively 10 ml of calcium chloride solution, 10 ml of glycerol, 10 ml of starch solution and from a pipette 10.0 ml of titan yellow and 10.0 ml of NaOH. Shake after each addition. Fill up with distilled water and mix. Transfer after 1 hour from each flask 25 ml to a colorimeter cylinder and dilute to 100 ml. Mix and compare the colours. The sample of water should not contain more than

0.05 mg Fe
0.05 mg Al
5 mg PO_4
0.5 mg SiO_2

The table shows some of the results obtained.

Magnesium ppm		
present	found	
14.2	14	14
14.5	14	14
126	122	122
9.0	9	—
14.2	13	15

Acknowledgement

The author wishes to thank Mr. J. A. Hennen who made the analyses.

SUMMARY

A simple procedure is described for a visual colorimetric determination of Mg^{+2} in water, based on the well-known reaction with titan yellow.

RÉSUMÉ

Une méthode simple pour la détermination colorimétrique des ions Mg^{+2} dans l'eau, basée sur la réaction avec le jaune de titane, a été décrite.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein einfaches Verfahren zur visuellen kolorimetrischen Bestimmung von Mg^{+2} in Wasser, das auf der bekannten Reaktion mit Titangelb beruht, wird beschrieben.

REFERENCES

H. Grinsberg, *Z. Elektroch.*, 45 (1939) 829.
I. M. Kolthoff, *Chem. Weekbl.*, 24 (1927) 254.
F. D. Snell and C. T. Snell, *Colorimetric methods of analysis I*, 476 (1945).

Received February 20th, 1948

NOTES ON ANALYTICAL PROCEDURES

V. ANALYSIS OF PYRITES

by

H. A. J. PIETERS

Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

We tested the generally applicated method of pyrites analysis and present the results of our control analyses together with our conclusions and the brief description of the recommended procedures.

1. *Sulphate sulphur*

Principle: The finely powdered sample is boiled with dilute acid. The solution is filtered and the residue is washed with hot water. In the joint filtrate and wash-water the sulphate-ion is determined as $BaSO_4$.

TABLE I

WEIGHT-PERCENTAGE OF SO_4^{-2}

2 g of sample boiled 30 minutes with 100 ml of	direct precipitation as $BaSO_4$	the precipitate of $BaSO_4$ is dissolved by treating with $NaKCO_3$ and precipitated	the iron is first removed as $Fe(OH)_3$
water	1.55	—	1.55
0.1 n acetic acid	1.35	—	—
1 n acetic acid	1.30	—	—
4 n acetic acid	1.30	—	—
0.1 n hydrochloric acid	2.15	2.15	2.25
1 n hydrochloric acid	2.15	2.15	2.25
4 n hydrochloric acid	2.10	2.15	2.20
6 n hydrochloric acid	—	—	2.20

Tables I and II show that the sample has to be treated with hydrochloric acid and that the concentration of the acid and the time of boiling do not affect the results. Removal of the iron before the precipitation of the $BaSO_4$ gives slightly higher results.

TABLE II

2 g of sample boiled with 100 ml 1 n hydrochloric acid during t minutes	% SO_4^{-2} found by precipitating as $BaSO_4$ after removal of Fe
t = 5	2.25
15	2.25
30	2.25
60	2.25
120	2.30

Recommended procedure: Boil 5 grams of the finely powdered sample during 10 min with 100 ml of 1 n hydrochloric acid in a 400 ml beaker covered with a watch glass. Rinse the watch glass with distilled water, filtrate and wash the residue till it is free of chloride.

Determine the sulphate in the filtrate as $BaSO_4$. The results are accurate within 0.02% SO_4.

2. *Sulphur by* LUNGE's *method*[1]

Recommended procedure: Transfer 0.5 gram of the finely powdered sample to a high 250 ml beaker and add 10 ml of a mixture of 3 volumes of nitric acid (1.42) and 1 volume of hydrochloric acid (1.19) (= aqua regia).

Cover immediately with a watch glass and allow to stand in the cold until the reaction slackens. Heat gently, evaporate to dryness on a waterbath. Add another 10 ml of the aqua regia and evaporate again. Add 5 ml of hydrochloric acid (1.19) and evaporate. Add some $KClO_3$ and 1 ml of hydrochloric acid (1.19) and evaporate. Now add 1 ml of hydrochloric acid (1.19) and 100 ml of boiling water and keep 10 minutes on the waterbath. Precipitate the hydroxides of iron and aluminium with ammonia. Filter hot and wash free of chloride. Boil the filtrate to remove the excess of ammonia, acidify with hydrochloric acid and determine the sulphate as $BaSO_4$.

A sample of Cassandra pyrites gave the following results:

47.98	47.84	47.88
48.05	47.88	48.02
47.86	47.96	weight % of S

Average: 47.93; Results: 47.9 ± 0.1% S.

3. *Iron and aluminium*

To prevent the coprecipitation of Al when separating large quantities of Fe from small quantities of aluminium, G. Balanescu and M. D. Matzoc[2] recommended the addition of phosphate. Moreover these authors precipitate the Al with oxin (8-hydroxy quinoline) after neutralising the solution. G. E. F. Sandell and H. B. Knowless[3] however add ammonia in excess. We could confirm that addition of phosphate gives good results and that in the Al-determination with oxin neutralisation of the solution before the addition of the oxin is not necessary (Table III).

TABLE III

DETERMINATION OF Fe AND Al IN SOLUTIONS

Precipitation of the Al	mg P_2O_5 added	Present		Found	
		mg Al	mg Fe	mg Al	mg Fe
Oxin is added to the weakly acid solution. Then the solution is neutralised	0	3.12	—	3.14 3.16	—
	110	3.12	—	3.24 3.29 2.99	—
The solution is neutralised before the addition of oxin (B & M) . . .	0	3.12	—	3.16 3.19	—
	110	3.12	—	3.17 3.14	—
Ammonia in excess is added (L & K)	0	3.12	—	3.23 3.22	— —
	110	3.12	—	3.15 3.12	—
	0	3.12	279.1	2.81 2.80 2.58 2.67	279.1
	110	3.12	279.1	3.01 2.95 3.01 3.49 2.99	278.6 279.1

Recommended procedure: Burn the filter with the residue insoluble in aqua regia, obtained after dissolving the pyrites by Lunge's method, off in a nickel crucible at 600° C. Fuse the residue with 1 gram of NaOH at 450° C for 30 min, dissolve the melt in hot water and acidify with 4 n HCl. Add the filter with the precipitate of the Fe- and Al-hydroxides obtained in Lunge's method, add 20 ml hydrochloric acid (1 + 1) and boil. Filter and wash the residue with hot water till free of chloride. Evaporate the filtrate to 50 ml and add 10 ml of a solution of Na_2HPO_4 (containing 10 mg P_2O_5 per ml). Boil and transfer the boiling solution to 40 ml of boiling 4 n NaOH. Filter and wash with a hot solution of NaOH (50 g/l). Dissolve the residue in hydrochloric acid (1.19) and determine the iron by the REINHARDT-ZIMMERMANN method. Determine the Al in the filtrate iodometrically after precipitating as oxin.

4. *Silica*

A comparison of methods resulted in the following conclusions:

Decomposition by

a. fusion with $NaKCO_3$ and KNO_3 is complete but causes a loss of arsenic;

b. evaporation with sulphuric acid is very incomplete;

c. a mixture of HCl and HNO_3 is rapid but not complete and causes a loss of arsenic;

d. boiling with nitric acid is rapid but not complete; the solution contains all the As.

Recommended procedure: Add 50 ml of nitric acid (1.2) to 5 g of the finely powdered sample and boil 30 min. Add 25 ml of nitric acid (1.4) and boil 15 min. Dilute with 100 ml of water, filter and wash the residue with hot water. Evaporate the filtrate on a waterbath and decompose the nitrates by heating. Add 100 mg of K-chlorate and 30 ml of hydrochloric acid (1.19), evaporate to dryness, add 1 ml of hydrochloric acid (1.19) and dilute with 80 ml of hot water.

Filter and wash, and use the filtrate (A) for further determinations. Combine the two filters with the insoluble residues and burn off the filters in a nickel crucible (600° C). Fuse the residue with 2 grams of sodium hydroxide and determine the silica by the standard method. The filtrate (B) is reserved.

5. *Arsenic*

Distil the arsenic contained in the filtrate (A) as $AsCl_3$ and determine it gravimetrically as sulphide[5].

6. *Elimination of iron from the combined filtrates*

Procedure: Combine the filtrates (A) and (B), add 20 ml 15% hydrogen peroxide and evaporate to dryness. Dissolve the residue in 75 ml hydrochloric acid (1 + 1), transfer to a 500 ml separating funnel and rinse with hydrochloric acid (1 + 1). Add 25 ml of hydrochloric acid, saturated with ether and 50 ml of ether. Shake 2 minutes, transfer the waterlayer to a second funnel and repeat the operation. Now transfer the waterlayer to a porcelain dish. Shake the contents of the first funnel with 10 ml of hydrochloric acid (1 + 1) saturated with ether, transfer the waterlayer to the second funnel, shake and transfer to the porcelain dish. Repeat this operation 2 times. The solution (C) in the dish is taken for further analysis.

TABLE IV

Results of the extraction with ether in mg

Metal	present	found in extract	present in 5 g pyrites
Fe	1751	1746	2100
Al	107.7	0.74	25
Cu	100.0	0.1	25
Pb	50.0	0.03	30
Zn	58.7	0.24	50
Ba	48.7	0.06	5
Ca	74.1	0.2	20
Mg	65.8	0.02	5

Conclusions

1. The iron is practically completely removed.
2. The quantities of the other components extracted by the ether can be neglected.

7. *Copper and lead*

Procedure: Evaporate the solution (C), add 10 ml of sulphuric acid (1.84) and heat till most of the acid has been decomposed. Dissolve in 100 ml of water and determine Cu and Pb by electrolysis.

TABLE V

		Electrolytic determination of copper and lead Results in mg								
Cu	present	50.0	50.0	10.0	10.0	997.3	50.0	50.0	50.0	10.0
	found	50.0	50.4	9.7	9.8	996.5	50.2	49.9	50.0	10.1
Pb	present	49.6	9.9	49.6	9.9	99.2	49.6	49.6	49.6	9.9
	found	49.4	9.7	49.8	9.7	99.2	50.1	49.6	50.1	9.9
Fe	present	—	—	—	—	—	—	10	10	10
Al		—	—	—	—	—	100	—	100	100
Zn		—	—	—	—	—	50	—	50	50
Ba		—	—	—	—	—	—	—	20	20
Ca		—	—	—	—	—	50	—	50	50
Mg		—	—	—	—	—	100	—	50	50
K		—	—	—	—	—	150	—	150	150
Na		—	—	—	—	—	—	—	3000	3000

Conclusion

The electrolytic determination of copper and lead is sufficiently exact. Other metals present in the solution do not interfere.

References p. 416.

8. *Barium*

Procedure: Evaporate the solution from which Cu and Pb have been eliminated to dryness. Add 10 ml of sulphuric acid (1.84) and drive off the excess of acid carefully. Dissolve the residue in 100 ml of hot water and filter the $BaSO_4$: Filtrate (D).

9. *Zinc, calcium and magnesium*

Procedure: Precipitate in filtrate (D) the zinc as sulphide and determine as ZnO. Precipitate the Fe and Al as hydroxides, filter and determine the Ca oxidimetrically and Mg gravimetrically.

SUMMARY

A brief survey is given of the recommended procedures for the analysis of pyrites and the results of control analyses.

RÉSUMÉ

Dans l'analyse de pyrite, l'auteur donne les résultats d'analyses de contrôle, utilisant les méthodes connues.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine kurze Übersicht der für die Analyse von Pyriten empfohlenen Methoden und die Resultate von Kontrollbestimmungen werden gegeben.

REFERENCES

[1] BERL-LUNGE, *Technische Untersuchungsmethode*, II, 468 (1932).
I. M. KOLTHOFF AND E. B. SANDELL, *Textbook of quantitative inorganic analysis*, 342 (1946).
[2] BILTZ UND BILTZ, *Ausführungen quantitativer Analysen*, 294 (1937).
[3] *Z. anal. Chem.*, 128 (1939) 18.
[4] *Bur. Standards J. Research.*, 3 (1929) 91.
[5] E. BRENNECKE, *Schwefelwasserstoff als Reagenz in der quantitativen Analyse*, 192 (1939).

Received February 20th, 1948

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL CHEMISTRY

Utrecht (Netherlands), June 1-3, 1948

★

PREFACE

We have the honour to introduce herewith the number of *Analytica Chimica Acta* devoted to the International Congress on Analytical Chemistry, held at Utrecht, on June 1–3, 1948.

This Congress was organized under the auspices of the Netherlands Chemical Society by the following committee:

Prof. Dr Ir C. J. VAN NIEUWENBURG, Technical University, Delft, *Chairman*.

Dr Ir H. A. J. PIETERS, Central Laboratory of the Netherlands State Mines, Geleen, *General Secretary*.

Prof. Dr A. H. W. ATEN, University, Amsterdam, *Section President*.

Prof. R. BRECKPOT, University, Louvain (Belgium), *Section President*.

Prof. Ir R. J. FORBES, Research Laboratory Bataafse Petroleum-Mij., Amsterdam, *Section President*.

Prof. Dr B. C. P. JANSEN, University, Amsterdam, *Section President*.

Dr Ir J. SMITTENBERG, Research Laboratory Bataafse Petroleum-Mij., Amsterdam, *Section President*.

Dr A. CLAASSEN, Philips' Physical Laboratory, Eindhoven, *Reporter*.

Dr H. W. DEINUM, Central Laboratory of the Netherlands State Mines, Geleen, *Reporter*.

Dr H. GERDING, University, Amsterdam, *Reporter*.

Dr G. HALLIE, Laboratory of the Nitrogen Fixation Plant, Netherlands State Mines, Geleen, *Reporter*.

Dr E. G. MULDER, Agricultural Experiment Station and Institute for Soil Research T.N.O., Groningen, *Reporter*.

Prof. Dr J. F. REITH, State University, Utrecht, *Reporter*.

Dr R. SCHMIDT, Central Institute for Testing Materials T.N.O. (C.I.M.O.), Delft, *Reporter*.

Dr W. MEYER, Municipal Laboratory, The Hague, Representative of the Netherlands Chemical Society.

Prof. Dr C. G. VAN ARKEL, University, Amsterdam, President of the Analytical Section of the Netherlands Chemical Society.

Dr Ir P. H. HERMANS, Director Cellulose Research Institute, Utrecht, President of the Utrecht Chemical Circle.

The Congress was divided into five sections dealing with:

1. General methods and standardisation;
2. Electrical methods;
3. Emission spectrography;
4. Optical measurements and physical methods of separation;
5. Microbiological methods and detection of traces.

The proceedings consisted of thirteen formal lectures, the presentation of forty-one original papers and four plenary sessions.

Full-length preprints of the papers had been distributed beforehand, so that after a short summary by each author most of the time was available for discussion.

The papers on emission spectrography will be published in *Spectrochimica Acta*.

The Congress was attended by about 40 British, 16 Belgian, 1 Czechoslovak, 7 Danish, 17 French, 4 Swedish, 5 Swiss and some 250 Dutch chemists and physicists.

We have no doubt that this Congress has clearly shown the great changes analytical chemistry has undergone in recent years. Because of the demand for greater speed and accuracy and the need for handling small quantities of material, the classical methods based on gravimetric and volumetric procedures are rapidly being replaced or supplemented by physico-chemical and physical techniques. The status of analytical chemistry is being raised to a much higher level, and analytical chemistry is becoming a science for the specialist.

Modern analysis, with its interests in optical, electrical and microbiological methods, makes very high demands in the training of its practitioners, and it was stressed by speakers from several countries that the training of analytical chemists is a long way behind the requirements of modern industry.

For their help in making a success of this congress we are most indebted to the Dutch chemical industries for financial aid, to Ir D. J. AKKERMAN of the Central Association of the Dutch Chemical Industries for his assistance in organizing this aid, and to Dr Ir P. H. HERMANS, Director of the Cellulose Research Institute, Utrecht, for his help in the local organization.

The General President, The General Secretary,

C. J. VAN NIEUWENBURG H. A. J. PIETERS

OPENING SESSION

ANALYTICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ANALYSIS, NOW AND IN THE NEAR FUTURE

Opening address by

C. J. VAN NIEUWENBURG

President of the Congress

(Delft, Netherlands)

From time immemorial it has been one of the pretensions of a scientist, that he likes to know what he is speaking about. So I'll begin with an attempt to define chemical analysis and analytical chemistry. This is not so simple as perhaps it may seem to you. The old definition, that its first aim is to ascertain what components are present and its second aim to find out how much of each of them, is certainly unsatisfactory. The difficulty lies in the fact that it is not clear at all what is here meant by "components". It is quite evident that we do not mean by it well defined chemical compounds, but as a rule rather the reverse, atoms and ions, or sometimes groups, like OH-groups. When an organic chemist determines carbon or nitrogen or sulphur in one of his products, he is undoubtedly poaching on the domains of his analytical brother, and indeed as often as not he is quite glad to leave it to specialists, even sometimes with a certain condescension. But on the other hand he is quite in his own rights when he is trying to unravel the constitution of a vitamin or some such substance, although in fact he then does hardly anything but trying to ascertain what groups are present and how they are linked together. We might be tempted to see his special domain in these last words, "how they are linked", which would mean that we leave all structural problems to organic chemistry, and it would be easy to find parallels to this conception in the inorganic sphere. Yet I do not think that the border-line between analytical chemistry and other branches of chemistry, if such a border-line exists, will be found to lie here. Even now we know of a great many reagents which are more or less selective for "links" between atoms in organic compounds. And anyway it is not at all inconceivable that within a short time someone might discover the means of detecting and counting all sorts of organic bonds and links, either by means of chemical reagents, or for instance by means of infra-red absorption spectra. In that case the unravelling of structural problems might perhaps be reduced to "mere" analytical routine-work.

To my thinking this element of "routine-work" is essential to what we call chemical analysis, and analytical chemistry is that branch of science which studies the ways and means of reducing the treatment of problems of composition to routine-work. Up to a short time ago we left X-ray analysis, and above all the interpretation of its results, to the physical chemist. But if sometime a computing machine should be invented to translate Debye-Scherrer or rotation diagrams directly into electron-density diagrams, as seems quite conceivable to me, then physical chemistry will again have lost some of its domain to the routine of chemical analysis. With X-ray analysis the transition is in full swing at this very moment, just as with infra-red absorption, mass-spectrography and Raman-spectrum analysis.

I hope you have noted that quite intentionally I discriminate between chemical analysis and analytical chemistry. The first is the routine work itself and as such not the sphere of activity of the real scientist. But it is built up by scientific research, directed to this very special end, and that is the science of analytical chemistry.

I lay some stress on this point because it is of the greatest importance when we consider the social standing of the analyst and his work.

During the first part of the XIXth century analytical chemistry was the most active part of chemistry. Its triumphs opened up the mineral world for scientific investigation and deservedly covered its great-masters with everlasting fame. One might even be inclined to say that they did their work too well. BERZELIUS, GAY-LUSSAC and the school of FRESENIUS laid the foundations of our science in such an efficient and brilliant way that indeed hardly anything but detailwork was left for generations to come. The whole field was covered by a more or less "rigid" system of separations, leading up to classic gravimetric and volumetric determinations. No wonder that this state of affairs was highly detrimental to the prestige of analytical chemistry as a branch of science and to the standing of the analytical chemist. I can and will not deny that it was in some respects justifiable about the beginning of this century, but we are still labouring under its after-effects. Even now a great many universities think that they can do with analytical training simply as a preparatory course, as a simple "technique", which they grudgingly admit has to be mastered before starting "really scientific" work, but which does not deserve a full academic chair. As often as not the situation in industrial laboratories is even worse. They cannot get a sufficient number of analytical specialists from the universities. So they appoint as heads of their analytical departments other young chemists, who are not really interested in the development of analytical procedure, who fill the post as a transition period and who are only too glad to leave it for a more respected and better paid position, either in the research department or in the manufacturing parts of the works. This is a very unsatisfactory state of affairs, and I am quite sure that it is so not only here in Holland. I remember that before the last war BÖTTGER drew an analogous picture of the situation in Germany; I know that similar considerations underlay the formation of the "Groupement de l'analyse" in France by KLING and LASSIEUR. And as I said just now, we may well understand how it all came about some fifty years ago, but at the present time it is no longer justified at all. It is one of the objects of this Congress to show this to the world at large.

Indeed, the days when chemical analysis was nothing but gravimetric and volumetric determinations are long, long ago. More and more the so-called "physical methods" are taking their place. Of course the name is completely wrong, for by inference it suggests that weighing and measuring the volume of a solution are not physical acts. We ought to say "other physical methods", but then the gilt is off.

It started with optical methods, *viz.*, the colorimetric determination of traces. In the course of some decades the old Dubosq-colorimeter developed into the modern photo-electric spectrophotometer, perhaps the most perfect analytical apparatus of the present time. But optics also gave us the refractometric, interferometric and spectrographic methods, emission as well as absorption, infra-red, visible light, ultra-violet and X-rays. Electricity has long been used in electro-analysis, but still with a weighing at the end. Its introduction into volumetric analysis gave rise to conductometric, potentiometric and polarographic determinations. The theory of heat is at the base of thermal and dilatometric analysis, and so on and so on. There is hardly now any physical property of matter which is not used in some way and somewhere in chemical analysis: density, viscosity, magnetic and dielectric properties, radioactivity. Even the theory of sound has been put into practice in the HABER-flute for the detection of coal-gas in mines, and may be the ultra-sonic waves will prove to be useful some day. And moreover, outside physics, biology and especially microbiology have lent us a helping hand.

I do not intend to treat this matter in any detail; I take it that you are quite well versed in these subjects. But what I should like to do is to survey where it all is leading us.

First of all then I repeat that it puts the analytical chemist on an equal footing with other research chemists. Like these he has at his disposition the whole wealth of knowledge which chemistry and physics can provide. Of course in a certain sense his is an applied science, in so far as his research is directed to a very definite end, *viz.*, improving analytical methods. I do not like too much the discrimination between pure and applied science, because I think that hardly ever any research is undertaken without a certain useful end in view. But at any rate I do not see why analytical research should be more applied than for instance improving catalysts for the ammonia-synthesis, or reducing the costs of coal-hydrogenation, or any other industrial research.

This is something gained for analytical chemistry and the analytical chemist. And now for chemical analysis itself.

In my opinion the most interesting feature of recent developments is that they open up quite un-thought of possibilities in the field of automatization. I suppose every analyst occasionally dreamt of some sort of penny-in-the-slot-machine into which he only has to put his substance under examination, turn the handle and collect the ticket with the results nicely printed on it. Now this is not pure laziness! Undoubtedly the human element is not only the most expensive but also the weakest link in the chain of industrial analysis. So anything which will do away with human activity in the control laboratory will reduce its costs and at the same time improve its reliability. Of course a machine also can go wrong and requires the supervision of a highly trained mind. I suppose the change which modern methods will work in analytical laboratories will be to increase the number of scientists and considerably to reduce the number of skilled routine analysts, whose work will be taken over by nearly unskilled labour.

Automatization is moving along too widely different lines to treat of them all, but I would like to draw your attention to three of them which seem to be most generally applicable.

Up to now the most epoch-making successes have been achieved by emission spectrography. Thirteen elements in steel or light alloys within one minute altogether by direct readings, without any calculation, is the present day world record, and I think it will take some serious work to raise it to any considerable extent. Of course it is of the greatest importance for steel-works and foundries in order to correct their metals at the very last moment and is fully up to American standard, which is saying a good deal, but we must realize that it is terribly expensive and that it requires very specialized attention to keep it in a good working condition.

In the second place I would mention colorimetric determinations by means of photo-electric cells. In my opinion these are the most direct and serious rivals of the old, well-known methods of chemical analysis. We all know of them and we all use them every now and then, but I think that they are going to revolutionize chemical analysis in a surprisingly short time. Indeed I don't know of any physical constant which is comparable to the light absorption coefficient in regard to selectivity and sensitivity. I do not at all pretend, that we are quite ready at this very moment to introduce it everywhere instead of the old methods. Before that time comes there must still be done quite a lot of work, on the physical side as well as on the purely chemical side of the problem. Photo-electric apparatus have been very considerably improved during the last few years but I won't go so far as to say that they are perfect both from the point of view of accuracy and of durability. When we wish to determine main constituents along this way, and not only traces, the reliability of the cells must be materially improved. But on the other hand, in my opinion we are still in need of a great many far better colour reactions for a number of ions and organic substances. You may know that I myself have spent quite a lot of time, first in collecting all those reagents and then in sifting the dross from the gold, and I must confess that I have been sorely disappointed. In the first Report of the Committee for New Analytical Reagents of the International Union of Chemistry we gave certainly over a thousand different colour reactions and yet, when it comes to the point, only a very, very small fraction of them are sufficiently selective and reliable to be of any use in really accurate colorimetric analysis. Research on both these sides of the problem ought to be worth while, for photo-electric colorimetric determinations are the most direct way to a full automatization. Once the determination of some constituent has been reduced to a galvanometer reading or still beter to a reading on some resistance box, the trick is practically done, even to the printing of the result on a ticket.

And then in the third place we have polarography. Some twenty years ago it was the nearest approach to automatization. You have only to bring your solution into the cell, put a photographic paper on the drum, switch on the motor, smoke a cigar for 20 minutes, develop the paper and the rest is pure measuring out with a rule. And indeed in some cases this is the whole truth and nothing but the truth. But, as might have been expected, it soon became obvious that things are not so easy as that. In a great many other cases quite a lot of research was necessary before the conditions were found under which polarographic determination was successfull. I think we may say that at the present moment it has passed through the complaints of infancy and is firmly established even in industrial analytical laboratories.

As I said just now I will restrict myself to these three principles of more or less automatic analysis. Of course I am fully aware that there are more. So for instance there is the ultramodern mass-spectrography which has been developed in the United States, but as I know hardly anything about it I had better say nothing. On the contrary I hope that we all shall hear a survey of it at this meeting from someone who has seen it in actual practice.

Moreover there is another sort of automatization or rather mechanization of which I have not spoken and do not intend to speak at all, *viz.*, the introduction of devices for carrying out in a mechanical way some analytical operations which generally are carried out by hand, as for instance moving an electric furnace in organic combustion analysis and so on.

This is by no means a complete picture of modern chemical analysis. You can't expect that from me in the few minutes which I have allotted myself.

I have not spoken of chromatography, very useful even now in some special cases and perhaps to be some day of the greatest importance. In silence I have passed by the recent developments in the field of potentiometric determinations which have taken by storm the whole domain of metal analysis. And last but not least I have restrained myself by not speaking of that very important feature of modern analysis, the change first from the old "macro" style to "micro" and in these latter years from "micro" to "semi-micro". These problems are so very near my heart that I am afraid to let myself go.

There is only one more point I should like to mention. Chemical analysis is more and more going to develop along physical lines; that seems to be inevitable. Now I know that there are physicists who would like to take full possession of it. I must very seriously warn you against this tendency. The determination of the chemical composition of a substance is fundamentally a chemical problem, whether we use classical "chemical" means or what are now more or less erroneously called "physical" means. Of course we shall need the help of the physicists to a very great extent for the development of the apparatus; that is their domain. But using these instruments in order to study chemical composition should always remain the privilege of the analytical chemist.

I called this opening address an introduction to the activities of this meeting. Now an American author recently told his readers that in fact all introductions are written after a book is finished and he gave excellent reasons why. I suppose for me also it would have been far easier to speculate on the future of chemical analysis at the end of this congress instead of at the beginning. However, I had no choice but to do it now, of course very imcompletely and from my own personal and quite limited point of view. What I have spoken about I submit to you as the leading theme of this congress, the problem of what chemical analysis is going to be in the next few years and what service it can render to chemical industry.

Ladies and Gentlemen, I open this first meeting and I sincerely hope that we may be able to shed some light on the different subjects which are down for consideration.

LE RÔLE ACTUEL DE L'INGÉNIEUR-ANALYSTE

par

G. CHARLOT

École de Physique et de Chimie Industrielles, Paris (France)

Je voudrais vous indiquer quelles sont, à mon avis, les qualités que devrait réunir l'ingénieur-analyste moderne.

Si je me reporte une vingtaine d'années en arrière, la formation que j'ai eue alors, et qui était à peu près celle des autres écoles et aussi des universités, était la suivante:

L'enseignement de la Chimie analytique consistait en un catalogue de propriétés et de recettes sans grand lien entre elles et qui nécessitait un énorme effort de mémoire. Les moyens utilisés étaient peu variés. Généralement, en analyse qualitative comme en analyse quantitative, on effectuait les séparations par des précipitations successives que vous connaissez, afin d'isoler l'élément considéré avant de le caractériser ou de le doser. Ayant isolé l'élément à doser, on le mettait sous une forme qui permette de le peser, parfois de le titrer. Les méthodes étaient si peu nombreuses que n'importe quel chimiste pouvait s'improviser analyste quand il était nécessaire. Les méthodes lui étaient à peu près toutes connues. L'ensemble des procédés analytiques était codifié dans un seul livre qui, en France, a été pendant longtemps l'ouvrage de TREADWELL. Le travail de l'analyste était presque uniquement manuel.

La chimie analytique s'est ensuite transformée sous l'influence de causes variées, dont les principales ont été la nécessité de résoudre de nouveaux problèmes posés par l'industrie, nécessité d'avoir des méthodes rapides pour contrôler en cours de fabrication; parfois nécessité d'une grande précision ou d'une grande sensibilité. Mais surtout, les dosages se sont multipliés dans l'industrie, et il est devenu nécessaire de pouvoir les faire effectuer très rapidement et très facilement par une main d'œuvre non-chimiste.

Les modifications se sont d'abord effectuées lentement, puis à un rythme accéléré.

Par suite de ces changements rapides, il est résulté un décalage énorme entre les possibilités actuelles et les méthodes encore généralement utilisées par l'ingénieur dans l'industrie. *Il est certain que nous manquons d'hommes qui aient la formation nécessaire pour remplir le rôle qui leur est maintenant dévolu. C'est le problème fondamental.*

Ajourd'hui l'ingénieur-chimiste doit se spécialiser s'il veut être un analyste moderne. On peut même dire qu'il n'est pas possible à l'analyste d'embrasser tout le champ de l'analyse minérale, organique, biologique, et qu'il ne peut être familiarisé avec toutes les méthodes et aussi toutes les techniques modernes.

Quelles sont donc les qualités que doit avoir l'ingénieur-analyste moderne?

Deux sortes de moyens avec lesquels il doit être familiarisé sont à sa disposition: la théorie d'une part, l'instrumentation d'autre part.

Je dirai seulement quelques mots des méthodes instrumentales; le Professeur VAN NIEUWENBURG en a déjà souligné l'importance; elle occupe la plus grande partie de l'ordre du jour de ce Congrès.

Les progrès de la physique, en particulier en électronique, ont permis de mettre à la disposition de l'analyste des appareils qui permettent l'utilisation de méthodes qui autrefois étaient réservées aux spécialistes, appareils dont la mise au point a nécessité parfois des efforts considérables, mais dont le maniement est finalement très simple.

Parmi ces méthodes, la plus générale à mon avis personnel et qui a actuellement le plus d'avenir, c'est la spectrophotométrie par absorption.

Dans le cas idéal, elle doit permettre de doser un élément en présence des autres sans séparation ou avec le mininum de séparations. La mise en œuvre des moyens théoriques: influence du p_H, oxydo-réduction, formation de complexes, combinée à l'utilisation de réactifs organiques sélectifs et des solvants non aqueux, permet d'atteindre déjà ce résultat dans un certain nombre de cas. La spectrophotométrie apporte un moyen supplémentaire de sélectivité, la longueur d'onde, comme c'est le cas dans les monochromateurs dont l'appareil Beckman est le type. On peut donc ainsi doser un certain nombre d'éléments à la suite d'opérations simples et rapides. On peut aussi doser des mélanges de composés colorés en opérant successivement à plusieurs longueurs d'onde. Enfin, la spectrophotométrie possède encore d'autres ressources qu'il serait trop long d'énumérer. C'est une méthode qui peut être sensible. On dose par exemple $10^{-5}\%$ de cadmium dans un solide, à l'état de dithizonate sans grande difficulté.

Mais ce qui est le plus important, c'est qu'avec certains appareils modernes la spectrophotométrie peut devenir précise, et sa précision peut approcher celle de la volumétrie. Par exemple, avec certains appareils français, le manganèse peut être dosé à 0.3% près par la méthode colorimétrique au periodate, et dans ce cas la spectrophotométrie doit remplacer les méthodes classiques dans un avenir rapproché pour le dosage non plus seulement des traces, mais des quantités importantes.

Il apparaît cependant qu'aucune méthode ne sera la meilleure dans tous les cas, étant données la grande variété des problèmes, la sensibilité, la précision et la rapidité demandées. C'est le rôle de l'analyste de savoir choisir le procédé d'analyse le plus convenable pour chaque cas. Il doit être à même de faire ce choix.

L'analyste ne doit pas ignorer non plus les techniques récentes semi-micro et micro analytiques qui opèrent sur quelques centigrammes ou quelques milligrammes de matière. On peut même effectuer les dosages sur quelques millièmes de milligrammes sous le microscope. Elles sont utilisées en analyse qualitative, en analyse gravimétrique, volumétrique, en colorimétrie, en potentiométrie, polarographie, analyse des gaz, en analyse organique, etc.

J'en arrive maintenant au point principal de mon exposé sur lequel je voudrais insister plus particulièrement. C'est celui qui concerne les moyens théoriques. C'est celui dont on méconnaît le plus souvent, je crois, l'importance. Les moyens matériels qui sont à la disposition de l'ingénieur ne sont utilisables avec le maximum d'efficacité que si celui-ci a des connaissances théoriques suffisantes, et s'il sait utiliser ces connaissances. Cette remarque est particulièrement importante ici en Europe où nos moyens matériels sont limités.

Lorsqu'un problème d'analyse est posé à l'ingénieur, le cas le plus simple est celui où la documentation existante fournit, comme c'était en général le cas autrefois, la solution du problème. Le travail devient alors celui de "l'aide-chimiste" ou même du "manipulateur".

L'expérience enseigne que la solution des problèmes que pose tous les jours l'industrie n'est plus toujours dans les textes, car les procédés analytiques sont trop nombreux et les problèmes trop variés. L'ingénieur-analyste doit alors, soit mettre au point une méthode nouvelle, ou, plus souvent, adapter une méthode déjà décrite. Il ne peut le faire que si sa formation théorique est suffisante.

A mon avis, il n'y a pas de chimie analytique sérieuse sans théorie. La chimie analytique qui était hier une science purement descriptive peut être considérée aujourd'hui comme rationnelle dans la plupart de ses domaines, en particulier à chaque fois que l'on met en jeu des solutions. La connaissance et l'utilisation rationnelle des propriétés électrochimiques des solutions sont indispensables. L'analyste ne peut utiliser pleinement toutes les possibilités qui lui sont offertes pour résoudre un problème, que s'il est familiarisé avec un certain nombre de notions théoriques. La chimie analytique est une science d'application: c'est *l'utilisation* des notions théoriques qui est importante et j'insiste sur le mot *utilisation*, car chacun d'entre nous sait bien que la connaissance des notions physico-chimiques détachées de la réalité ne suffit pas.

J'aurais voulu vous convaincre en vous montrant concrètement le profit que l'on peut tirer de l'utilisation des notions théoriques.C'est une tâche difficile, sinon impossible ici, et je ne puis que vous indiquer superficiellement l'utilité de ces notions.

L'analyste peut agir consciemment sur différents facteurs pour provoquer ou empêcher des réactions. Ces grandeurs que l'on peut chiffrer sont les suivantes:

Le p_H: Vous savez que le p_H indique l'état d'acidité de la solution. Les variations de p_H du milieu entraînent non seulement des réactions entre les acides et les bases, mais encore agissent d'une façon prévisible sur la solubilité des composés peu solubles. Sous l'influence des variations du p_H les complexes se forment ou se détruisent. La force des oxydants et des réducteurs varie d'une façon prévue en fonction du p_H.

D'une façon générale, toutes les grandes méthodes: l'extraction, l'électrolyse, la polarographie, les échangeurs d'ions, la conductimétrie, la colorimétrie, etc. utilisent l'influence du p_H comme moyen de réaliser des réactions données.

La mesure du p_H et sa fixation automatique à une valeur connue sont à la base d'un certain nombre d'opérations industrielles. Par exemple extraction du magnésium de l'eau de mer par précipitation de l'hydroxyde; précipitation de la cryolithe dans l'industrie de l'aluminium, etc.

Le potentiel d'oxydo-réduction permet de chiffrer la force des oxydants et des réducteurs. Il peut être contrôlé afin d'obtenir une oxydation ou une réduction sélective. On peut le faire varier d'une façon continue pour un oxydant ou un réducteur donné en agissant sur le p_H, par formation de complexes, par formation de composés peu solubles. Je voudrais donner quelques exemples simples du genre de raisonnements que l'on peut faire:

L'argent est un métal peu réducteur; ceci se traduit par un nombre: le potentiel normal d'oxydo-réduction du système argent-ion argent est de 0^v80 avec les conventions habituelles. Le chlorure d'argent est peu soluble. On peut donc prévoir que l'argent en présence d'ions chlorhydriques sera plus réducteur. Un calcul très simple montre qu'en milieu acide chlorhydrique normal, le potentiel sera de 0^v20. L'argent en milieu acide chlorhydrique normal est à peu près aussi réducteur que le chlorure stanneux. Il réduit par exemple les ions ferriques.

Autre exemple: les sels de cobalt sont très peu réducteurs, c'est-à-dire difficiles à oxyder; on ne peut pas, en milieu acide fort dilué, les oxyder en cobalt trivalent, ni par le bismuthate, ni par les persulfates en présence d'ions argent, c'est seulement par électrolyse que l'on obtient les sels de cobalt (III). Ceci est indiqué par la valeur du potentiel très élevée: 1^v8. Cependant il existe des complexes du cobalt trivalent, en particulier un complexe cobalticyané extrêmement stable. Il est facile de prévoir qu'en présence de cyanure, le cobalt divalent deviendra très réducteur; il réduira par exemple le bleu de méthylène.

C'est avec ce genre de raisonnements que l'ingénieur analyste doit être familiarisé.

La connaissance des propriétés oxydo-réductrices est à la base de méthodes importantes: électrolyse, potentiométrie avec ses électrodes aux combinaisons très variées, polarographie, etc. etc.

La mesure et le contrôle du potentiel d'oxydo-réduction peuvent être aussi à la base de l'analyse continue et de l'automatisation des opérations industrielles.

La formation de complexes permet de faire disparaître plus ou moins complètement certains ions de la solution. Son utilisation systématique n'est qu'à ses débuts, bien qu'on en fasse déjà grand usage, car on ne connaît pas encore en général ni les formules ni la stabilité des divers complexes en solution.

La variation de p_H peut permettre de faire réapparaître les ions par destruction des complexes.

Ces phénomènes peuvent être suivis par des moyens variés: électrodes, colorimétrie, etc.

Là encore l'automatisation est possible.

La formation de composés peu solubles déplace les équilibres précédents et par conséquent elle est souvent liée au p_H, au potentiel d'oxydo-réduction ou à la formation de complexes.

Connaissant les produits de solubilité des composés peu solubles, ces phénomènes peuvent être prévus.

Ils peuvent être suivis instrumentalement, et on peut ainsi analyser d'une façon continue certaines opérations industrielles.

Vous voyez donc qu'en disposant de ces quatre moyens l'analyste a à sa disposition un grand nombre de combinaisons possibles et, par conséquent, des possibilités considérables. On peut souvent mettre des nombres sur ces grandeurs et opérer algébriquement.

Mais il dispose encore d'autres moyens.

On peut utiliser des *solvants autres que l'eau*, dans lesquels toutes les propriétés précédentes: force des acides et des bases, complexes, solubilités, force des oxydants et des réducteurs, seront différentes. Les phénomènes acidimétriques y sont déjà prévisibles à partir des propriétés dans l'eau.

On peut encore faire varier les propriétés d'une façon continue en agissant sur la constante diélectrique au moyen de mélange de solvants.

Il existe encore un moyen plus puissant. On peut augmenter le nombre de réactions dont nous disposons, en utilisant *la formation de composés organo-minéraux*. Autrefois, les seuls composés organiques utilisés en analyse minérale étaient les acides acétique, formique, oxalique, citrique, et tartrique. La barrière qui existait entre la chimie minérale et la chimie organique a été emportée. Avec les "réactifs organiques" des ions minéraux, on a utilisé la formation de composés organo-minéraux colorés ou peu solubles; mais les possibilités sont encore plus grandes si l'on pense qu'un nombre considérable de corps organiques donnent des complexes, souvent non visibles, plus ou moins stables, avec la plupart des ions minéraux. Le nombre de réactions utilisables est donc pratiquement illimité.

Ajoutons qu'un grand nombre de ces composés organominéraux sont solubles dans des solvants organiques, ce qui apporte encore un moyen nouveau. On peut ainsi déplacer les équilibres dans l'eau, *par adjonction d'un solvant non miscible* à l'eau, et dans lequel un ou plusieurs composés sont solubles. On a ainsi un moyen aussi puissant que la formation de complexes ou la précipitation. Par exemple un acide faible peut se comporter en solution aqueuse comme un acide fort en présence d'un second solvant, si la base correspondante est soluble dans ce solvant.

Par ailleurs, on peut au moyen d'un second solvant non miscible retirer des composés de leur solution aqueuse. C'est *la méthode d'extraction* si utile dans la séparation des traces.

La combinaison consciente de toutes les possibilités que je viens de résumer donne donc à l'analyste le moyen de résoudre, souvent par des manipulations très simples, des problèmes difficiles. Il est aujourd'hui impossible de codifier ces possibilités d'une façon précise, étant donné le nombre considérable de combinaisons possibles des divers facteurs. C'est le rôle de l'ingénieur de savoir les utiliser pour chaque problème qu'il a à résoudre. A partir de constantes qui caractérisent chaque équilibre, et dont un grand nombre reste à déterminer, en particulier en ce qui concerne les complexes, l'analyste peut opérer algébriquement, et résoudre en principe de plus en plus les problèmes sur le papier. Naturellement, l'expérience, ou plutôt les expériences, viennent confirmer ou infirmer ses prévisions. Mais il est impossible d'opérer empiriquement étant donnée la multiplicité des facteurs mis en jeu.

Je voudrais donner quelques exemples:

Le dosage et la séparation du rhénium dans les molybdénites est un problème difficile qui peut être résolu par ces méthodes. On a cherché systématiquement parmi les réactifs organiques du rhénium ceux qui donnent un composé soluble dans un solvant non miscible à l'eau et qui permettraient par extraction une séparation du molybdène. Le chlorure de tétraphénylarsonium donne avec le rhénium du perrhénate de tétraphénylarsonium soluble dans le chloroforme, ce qui sépare en une fois du molybdène. On sépare et dose ainsi $10^{-5}\%$ de rhénium.

Les traces de gallium dans les bauxites peuvent être séparées et aussi dosées par extraction de l'oxinate de gallium dans le chloroforme à un p_H donné, et après formation de complexes déterminés.

La solution de tels problèmes n'était pas possible empiriquement, étant donnés le nombre de facteurs différents mis en jeu. Ce n'est que par des raisonnements du genre de ceux que je vous ai indiqués qu'elle a été possible. Une fois les constantes connues, les conditions opératoires ont été déterminées sur le papier. L'expérience a confirmé les prévisions.

Remarquons maintenant que l'analyste qui a la formation théorique que j'ai indiquée, et qui a à sa disposition les méthodes instrumentales nouvelles d'analyse a un champ d'action considérablement élargi. Il peut non seulement aborder un certain nombre de problèmes de dosages, mais encore ce qui est particulièrement important, il a maintenant les qualités et les moyens qui lui permettent d'aborder *l'analyse des phénomènes chimiques eux-mêmes*, et ceci est particulièrement important dans la recherche industrielle, et je voudrais donner quelques exemples:

Soit l'extraction du magnésium de l'eau de mer par précipitation de l'hydroxyde au moyen de l'eau de chaux. C'est en traçant la courbe de p_H en fonction de la quantité de chaux ajoutée que l'on fixera les conditions de la réaction. L'opération industrielle sera contrôlée de façon continue et rendue automatique par exemple par contrôle du p_H. Les problèmes d'évolution du précipité d'hydroxyde sont aussi familiers à l'analyste. C'est donc de bout en bout l'ingénieur-analyste qui mettra au point toutes les conditions chimiques nécessaires à cette industrie.

Prenons un autre exemple, la fabrication de la cryolithe dans l'industrie de l'aluminium. La cryolithe est préparée par action de l'acide fluorhydrique sur l'aluminate de sodium. L'acide fluorhydrique contient de l'acide silicifluorhydrique comme impureté, et il importe de ne pas avoir de silice dans le précipité de cryolithe obtenu. C'est par les méthodes analytiques qui consistent à tracer des réseaux de courbes de p_H en fonction des quantités de réactifs que l'on peut déterminer les meilleures conditions de fabrication et aussi établir un contrôle automatique de l'opération industrielle. C'est donc encore l'ingénieur-analyste qui est qualifié pour la mise au point d'une telle fabrication. Et ceci est vrai à chaque fois que l'on met en œuvre des solutions.

La chimie analytique ainsi rénovée correspond à l'idée que s'en faisait GEORGES URBAIN, il y a 15 ans, lorsqu'il écrivait:

"Élargissant son domaine, il serait souhaitable qu'elle ne se limitât pas à la reconnaissance et au dosage des corps mais qu'elle englobât toutes les méthodes qui, en chimie, servent à l'analyse des phénomènes et permettent d'exprimer les résultats obtenus par des nombres".

Je voudrais maintenant insister sur l'intérêt que présente la profession d'analyste moderne ainsi conçue, alors que dans le passé ce fut une spécialisation décriée et délaissée par les jeunes. L'analyste moderne a à sa disposition des moyens tant théoriques que pratiques extrêmement variés. Il devra travailler plus avec son cerveau qu'avec ses mains. La solution des problèmes que l'ingénieur doit résoudre nécessitera parfois la mise en œuvre de toutes ses qualités intellectuelles. Le travail manuel revient pour une grande part à "l'aide-chimiste" ou au "chimiste" qui seconde l'ingénieur. L'utilisation industrielle du dosage qui se réduit souvent aujourd'hui à des opérations très simples, revient en général au "manipulateur".

C'est pourquoi j'ai bon espoir que nous trouverons les hommes qui nous manquent parmi les jeunes.

Cependant, il faut bien reconnaître que nous n'atteindrons ce but qu'à deux conditions:

1. Si nos Écoles et nos Universités donnent la formation convenable aux futurs analystes.

2. Si l'industrie donne à l'ingénieur-analyste les moyens qui lui sont nécessaires d'une part et si, d'autre part celui-ci n'est pas accablé par les tâches matérielles pour lesquelles sa formation n'est pas indispensable, tâches qui doivent revenir au chimiste ou à l'aide-chimiste.

Enfin, je voudrais, pour conclure, aborder un dernier point.

La chimie analytique se développera sans doute à un rythme accéléré. L'analyste doit donc se tenir à jour naturellement en effectuant une documentation constante. Il doit avoir à sa disposition des ouvrages variés, ouvrages qu'il doit constamment renouveler. Il doit encore lire les publications de chimie analytique, et tout cela est encore un très gros travail.

Je crois que la mise en commun de nos expériences individuelles et de nos possibilités, est la chose la plus indispensable dans le présent comme c'est le cas ici, et dans l'avenir.

SECTION 1

GENERAL METHODS AND STANDARDISATION

GRAVIMÉTRIE AUTOMATIQUE EN CHIMIE MINÉRALE

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

De même que le premier mouvement d'une symphonie classique repose sur deux motifs distincts, je dois commencer par vous dire que ma causerie est le développement de deux idées, tout à fait banales d'ailleurs, qui hantent depuis longtemps l'esprit des analystes.

En premier lieu, vous avez constaté que dans les meilleurs livres classiques de chimie analytique il existe une disproportion énorme, au cours de l'exposé du mode opératoire d'une gravimétrie; d'une part, un luxe de détails accompagne la précipitation et le lavage du dépôt; d'autre part, on observe une grande sécheresse du texte pour ce qui touche son traitement ultérieur. On trouve, le plus souvent, des expressions vagues comme "on calcine le précipité à poids constant" ou "on chauffe sur le bec Meker ouvert en grand" ou encore "on chauffe lentement le creuset de façon que seul le fond soit rouge". Cette imprécision n'est pas sans influer sur la valeur des résultats; de toute façon, elle conserve à la chimie analytique qui, par ailleurs, a fait de notables progrès dans le domaine de la voie aqueuse, son caractère empirique qui a été si décrié.

En second lieu, je veux vous parler de la lutte sournoise entre la gravimétrie et la volumétrie; la gravimétrie a pour elle sa grande précision, mais elle exige souvent, au préalable, des séparations pénibles, quelquefois imparfaites qui laissent une grande marge d'insécurité au chimiste. La volumétrie, plus souple, se moque des phénomènes d'entraînement; elle réclame même parfois des phénomènes d'adsorption; elle permet très souvent d'effectuer un dosage en présence d'autres substances, avec une précision, il est vrai un peu moins bonne.

Le thème de mes recherches depuis une année a pour but de trouver des apaisements aux deux propositions que je viens de vous soumettre: fixer par un nombre, une température connue à 1° près, exprimant les limites entre lesquelles il faut chauffer un précipité pour qu'il ait une composition sûre et donner à l'observateur la certitude d'avoir un poids constant, ensuite, trouver le moyen d'effectuer des gravimétries de mélanges sans effectuer aucune séparation et même sans aucune pesée. Sur de nombreux exemples, ce double problème est maintenant résolu. Une nouvelle technique est née en chimie analytique; je l'ai appelée *gravimétrie automatique*. L'instrument idéal qui permet de la réaliser est la *thermobalance de Chevenard.*

Bibliographie p. 440.

L'APPAREIL

La thermobalance enregistre photographiquement en fonction du temps, et, par suite, de la température, le gain ou la perte de poids d'une substance. Son fléau F (Fig. 1) ne repose pas sur un couteau: il est soutenu par deux fils métalliques fins ff. Il supporte, d'une part un contrepoids réglable et un miroir M, d'autre part, une tige de silice T restant bien verticale sous l'action des amortisseurs AA. Cette tige soutient, à son sommet, soit une herse sur laquelle on pose les fils à étudier, soit le creuset contenant le précipité. La plate-forme P pourra recevoir au cours de l'enregistrement un poids précis de 50 mg pour servir à l'étalonnage. Une déviation verticale de 25 mm y correspond sur un papier photographique enroulé sur un cylindre tournant faisant habituellement un tour en trois heures.

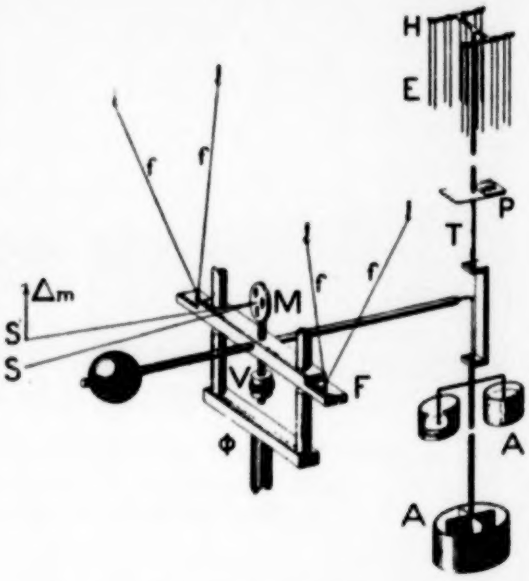


Fig. 1. Schéma de la thermobalance
(Cliché Aciéries d'Imphy)

La Fig. 2 est une reproduction photographique du pied de la balance proprement dite à laquelle, on a enlevé les organes de protection pour faciliter la visibilité des détails.

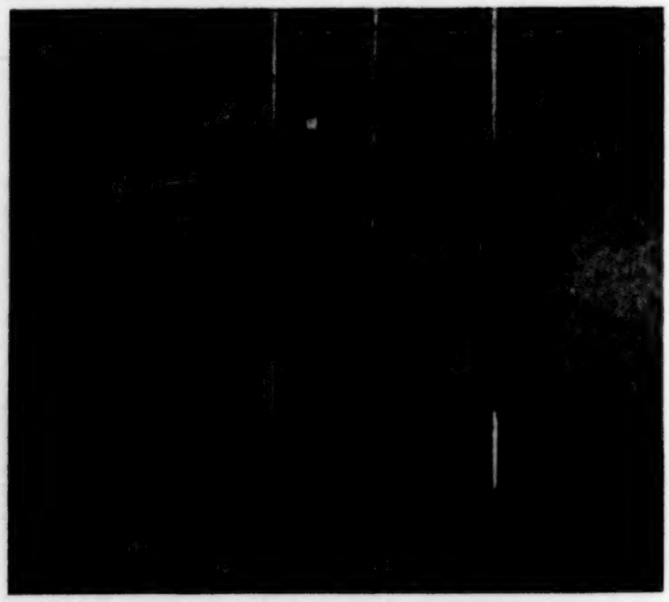


Fig. 2. Pied de la thermobalance
(Photo Aciéries d'Imphy)

Sur le cliché de la Fig. 3, on observe une vue générale de l'appareil: à gauche, la cage photographique munie du châssis contenant le cylindre tournant; au centre, la balance et le four mobile dans le sens vertical qui vient coiffer la substance à chauffer. On observe à la base de ce four, le thermorégulateur permettant, par l'intermédiaire d'un relais, de maintenir la température constante si on le désire. Enfin, à droite, le rhéostat automatique permet d'effectuer le chauffage suivant une multitude de lois. Habituellement, mes enregistrements se font enélevant la température à 1000° en trois heures.

Les températures sont repérées à l'aide d'un couple platine-platine rhodié; elles sont connues à 1° près au-dessus de 250°, à un demi-degré près au-dessous; un dispositif non représenté permet d'inscrire sur la courbe toute température désirée chaque fois que l'aiguille du millivoltmètre passe devant une division fixée à

Bibliographie p. 440.

l'avance. Je suis arrivé à tracer des traits d'un dixième de mm d'épaisseur; il en résulte qu'un poids de 50 à 1000 mg est habituellement connu avec la précision moyenne de 2/10 de mg. Les enregistrements sont reproductibles, non seulement sur le même appareil, mais encore d'un appareil à l'autre.

Chaque fois que sur une courbe, nous obtiendrons un palier horizontal, nous serons en droit d'admettre, que le poids de la substance reste constant. L'appareil est donc précieux pour déceler le départ d'un gaz ou d'une vapeur, ce qui est habituellement le cas en chimie analytique.

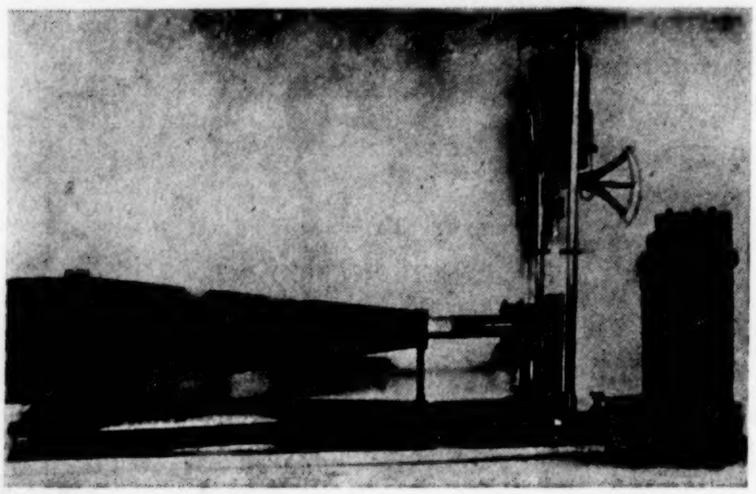


Fig. 3. Aspect général de la thermobalance, de la cage photographique et du rhéostat
(Photo Aciéries d'Imphy)

EXEMPLE D'ENREGISTREMENT

Je prendrai le cas classique de la précipitation du calcium sous forme d'oxalate $C_2O_4Ca.H_2O$. La Fig. 4 (de format initial 24 × 30 cm) reproduit exactement la perte de poids au cours du chauffage. On observe 4 paliers qui s'interprètent ainsi:

1. de la température ordinaire jusqu'à 100°, le monohydrate est stable et peut être pesé comme tel; il perd son eau entre 100 et 226°;

2. de 226 à 398°, nous avons un second palier correspondant à l'oxalate anhydre et seconde méthode de pesée du calcium;

3. brusquement, l'oxalate perd l'oxyde de carbone à 420°, conformément à l'équation:

$$C_2O_4Ca = CO + CO_3Ca.$$

De 420 à 660°, on peut effectuer la pesée sous forme de carbonate; j'y reviendrai plus loin.

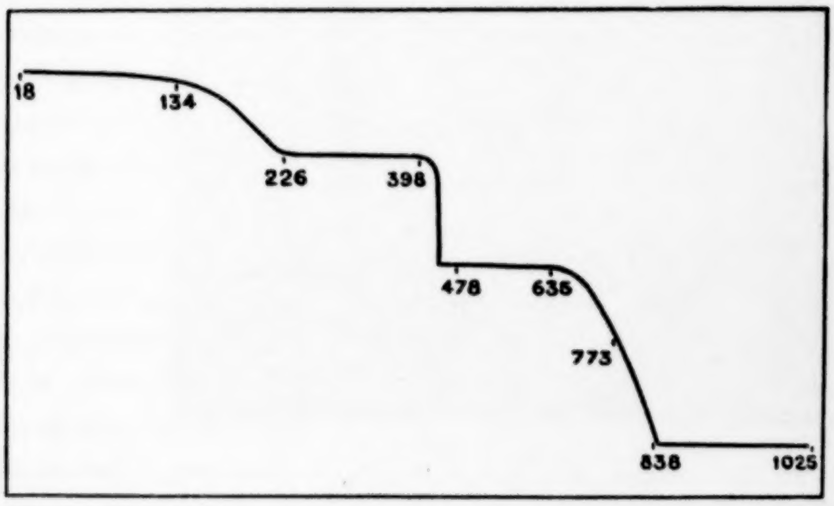


Fig. 4. Courbe thermogravimétrique de l'oxalate de calcium hydraté

4. La dissociation bien connue du carbonate de calcium se manifeste alors; elle est terminée dans les conditions de notre mode de chauffage (creuset ouvert,

Bibliographie p. 440.

libre évacuation du gaz carbonique) vers 840°. Vient enfin le palier correspondant à l'oxyde de calcium.

Il s'en faut de beaucoup que toutes les courbes soient aussi compliquées et aussi intéressantes. Les personnes intéressées par la question pourront en trouver une reproduction et une interprétation dans les divers numéros de notre revue *Analytica Chimica Acta*. Je n'ai pas l'intention de les reprendre ici mais seulement de vous montrer, sur quelques exemples précis le principe du dosage automatique.

QUELQUES TRAVAUX ANNEXES

Comme vous le savez, les précipités sont calcinés dans des creusets de porcelaine, de verre, de silice ou de platine, les uns au contact de la substance du creuset, les autres au contact du papier-filtre ou de l'amiante. Il était indispensable, avant tout, d'étudier la courbe de pyrolyse des creusets vides, du papier et de l'amiante pour tenir compte, éventuellement des causes d'erreurs.

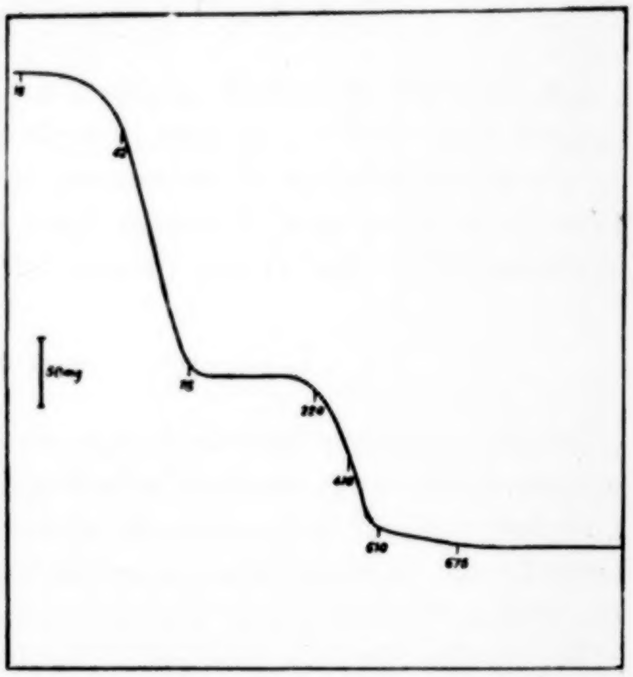


Fig. 5. Courbe thermogravimétrique du papier-filtre humide

La Fig. 5 représente l'évolution d'un filtre sans cendre (bande rouge, Durieux No. 111) imbibé d'eau; celle-ci s'échappe jusqu'à 75°. Un palier sensiblement horizontal s'étendant jusqu'à 180° traduit le poids du papier sec qui, à cette température, a légèrement jauni sur les bords. La décomposition s'amorce alors et se fait en deux temps. Si l'on donne au papier la formule simplifiée $C(H_2O)$, l'eau de constitution qui lui correspond, se dégage rapidement jusqu'à 410°. A cette température, le papier a conservé sa forme mais ne comporte plus guère que du carbone. De 410 à 675°, celui-ci brûle quantitativement, d'une manière rapide jusqu'à 610°, plus lentement ensuite. A 675°, le résidu est parfaitement blanc et pèse 0.3 mg.

Des erreurs systématiques au cours de dosages effectués dans des creusets de Gooch garnis d'amiante, m'ont incité à rechercher entre quelles limites précises de température ce dernier corps conserve un poids constant. Lavée ou non, préalablement, par l'acide chlorhydrique, l'amiante en fibre, tassée comme d'habitude, au fond d'un creuset de Gooch, donne une courbe de pyrolyse représentée sur la Fig. 6. Jusqu'à 60°, l'eau adsorbée disparaît; le poids reste ensuite rigoureusement constant jusqu'à 283°. Au-delà, se manifeste une perte d'eau graduelle qui ne s'achève qu'à 879°. Voici d'ailleurs quelques nombres relevés sur l'enregistrement

Bibliographie p. 440.

original qui traduisent cette évolution dans le cas d'un poids initial de 170,18 mg d'amiante sèche:

341°	406°	471°	539°	607°	673°	743°	811°	879°
1.50	1.95	2.00	2.60	3.20	4.25	7.50	13.95	15.50

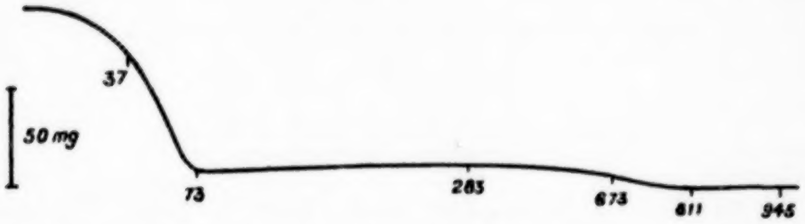


Fig. 6. Courbe thermogravimétrique de l'amiante humide

Les creusets de Gooch garnis d'amiante ne peuvent donc être utilisés que jusqu'à 283°. Si donc, on veut doser le phosphore dans un tel creuset, sous forme de phosphomolybdate d'ammonium, quoique le palier correspondant à ce corps s'étende de 180 à 410°, il faudra régler l'organe de chauffage de façon à maintenir le creuset entre 180° et 283°, sinon, on trouvera des nombres trop faibles.

PRINCIPE DU DOSAGE AUTOMATIQUE

Je vais raisonner avec le dosage du calcium précipité en oxalate. Nous avons vu plus haut sur la courbe de la Fig. 4, qu'entre 420 et 660°, s'étend un palier horizontal qui est le domaine du carbonate de calcium. La pesée du calcium sous cette forme est rigoureuse quand la précipitation s'est faite en oxalate et non en carbonate. C'est ce palier que je vais utiliser.

Supposons donc un précipité d'oxalate bien déposé depuis quelques heures et correspondant au calcium que l'on veut doser. 1. Le creuset filtrant de porcelaine, *non pesé*; est disposé sur l'anneau de la thermobalance après calcination à 700°. On s'arrange pour que le spot décrive pendant 5 min le trait horizontal AB (Fig. 7) le plus bas possible sur le papier photographique. 2. Sur l'étrier fixé à la tige de silice porte-creuset, on laisse pendant 5 autres min, le poids étalon de 50 mg; le spot décrit l'horizontale CD. 3. On enlève ce poids et enregistre encore la portion horizontale EF (opération facultative). 4. On éteint la lampe du spot, bloque le fléau de la balance, enlève le creuset et filtre le précipité suivant la technique usuelle. Le poids supplémentaire ainsi ajouté doit être tel que le creuset ne soit pas surchargé à la fin d'une quantité supérieure à 450–480 mg (tout au moins pour les appareils actuellement en service.) 5. On déclanche le chauffage du four et règle l'aiguille du thermostat, à 500°, point qui correspond à peu près au milieu du palier du carbonate de calcium. 6. On rallume la lampe au moment opportun pour que le spot trace la portion GH. 7. On développe le papier et, après, séchage, on mesure la distance de l'horizontale AB, EF au palier du carbonate, à l'aide d'une échelle graduée sur verre en demi-millimètres, distance que l'on compare à celle de AB et de CD, représentant, rappelons-le, 50 mg. Exemple d'un dosage:

Calculé: 176.34 mg; Trouvé: 176.00 mg.

La gravimétrie se ramène ainsi à la mesure de deux longueurs et les résultats sont enregistrés sur un document photographique que l'on peut consulter à loisir et dont l'obtention est indépendante de l'habileté de l'opérateur.

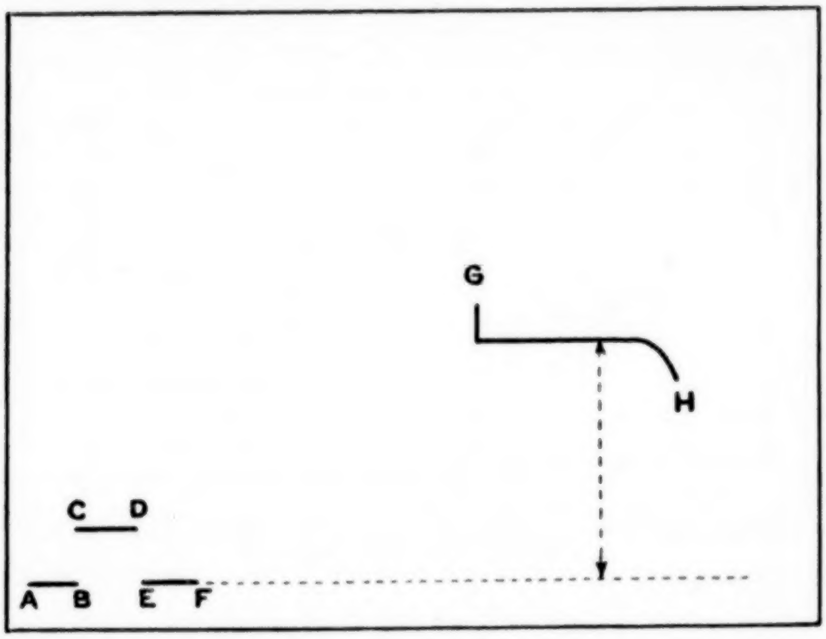


Fig. 7. Principe de la gravimétrie automatique (Cas du carbonate de calcium)

CAS D'UN MÉLANGE BINAIRE

Tout en restant dans le même domaine, j'envisagerai encore un cas pratique, celui du dosage d'un mélange de calcium, et de magnésium; ce cas se présente lorsqu'il y a un grand excès de magnésium en présence et le précipité d'oxalate de calcium est surchargé d'une quantité inconnue d'oxalate de magnésium. Figurons l'une au-dessous de l'autre les courbes de pyrolyse des deux oxalates. La première nous est déjà connue; c'est celle de la Fig. 4; l'autre est beaucoup plus simple, car elle ne présente pas de palier relatif au carbonate de magnésium; autrement dit, lorsque l'oxalate anhydre qui est stable de 233 à 397°, se décompose, il perd simultanément et d'une manière presque instantanée l'oxyde de carbone et le gaz carbonique. La magnésie apparaît dès 480°. Il en résulte qu'à 500°, par exemple, nous avons un mélange $CO_3Ca + MgO$, tandis qu'à 900° nous serons en présence du mélange $CaO + MgO$. Il est alors loisible de former deux équations de premier degré dont les inconnues x et y représentent les poids respectifs de calcium et de magnésium et les connues les poids respectifs de calcium et de magnésium et les connues les poids m et n (ou les hauteurs des paliers) trouvés au cours des chauffages à 500 et à 900°:

Bibliographie p. 440.

$$\frac{100\,x}{40} + \frac{40.32\,y}{24.32} = m;\ \frac{56\,x}{40} + \frac{40.32\,y}{24.32} = n$$

$$\text{D'où } x = (m-n)/1.1$$

A titre d'exemple, un mélange synthétique formé de 0.1541 g d'oxalate de calcium monohydraté et de 0.0453 g d'oxalate de magnésium bihydraté a fourni $x = 0.0427$ g au lieu de 0.0422 g calculé.

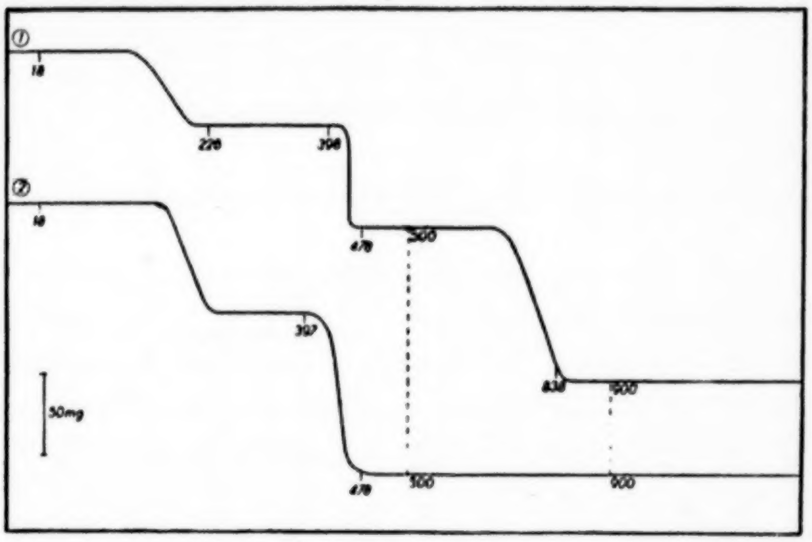


Fig. 8. Courbes thermogravimétriques des deux oxalates 1. de calcium, 2. de magnésium

CAS D'UN DOSAGE ENTIÈREMENT AUTOMATIQUE

J'envisagerai enfin le cas d'un dosage mixte dans lequel il n'y a aucune séparation ni aucune pesée à faire, même au départ; il suffit de choisir le cas simple d'un alliage d'argent et de cuivre.

Si l'on inscrit la courbe de perte de poids du nitrate d'argent sec et cristallisé en 1 sur la Fig. 9, on observe un palier horizontal jusqu'à 342°, une légère perte de poids jusqu'à 473°, une brusque décomposition jusqu'à 608°, une descente beaucoup plus lente de 608° à 811°. A partir de cette température, le poids est de nouveau constant; il s'agit de l'argent pur.

En répétant la même opération avec le nitrate de cuivre $(NO_3)_2Cu.6\,H_2O$, l'aspect de la courbe en 2 est tout différent; il se dégage de l'eau et des oxydes de l'azote dès 58°. De 148 à 200°, s'observe un palier horizontal, zone d'existence d'un corps nouveau qui a été analysé et qui correspond à un nitrate basique $(NO_3)_2Cu.2(OH)_2Cu$. Puis, de 200 à 607°, celui-ci se décompose à son tour, brusquement jusqu'à 252°, plus lentement ensuite. Le résidu est l'oxyde cuivrique CuO, chauffé à poids constant jusqu'à 944° seulement.

Si maintenant, on place dans le creuset des mélanges intimes de nitrates de cuivre et d'argent, la courbe inscrite en 3 est une résultante des deux précédentes. Le palier relatif au nitrate basique est toutefois moins bien marqué. De 280 à 400°

Bibliographie p. 440.

s'observe un dépôt à poids constant ($NO_3Ag + CuO$), tandis qu'à partir de 529°, nous avons affaire au mélange Ag + CuO.

Ces résultats suggèrent le mode opératoire suivant: sur l'anneau de la thermobalance, on dispose un creuset de porcelaine, vide, à fond plein, calciné préalablement à 800° et non pesé. On fait tracer au spot les trois droites parallèles AB, CD, EF, comme plus haut; puis, on dispose dans le creuset le fragment d'alliage non pesé. Une nouvelle parallèle à la première donne immédiatement la somme Ag + Cu. On bloque ensuite la balance; le creuset et l'alliage sont portés avec quelques gouttes d'acide nitrique sur le bain de sable maintenu à 80°. L'attaque, la reprise par l'eau, l'évaporation à sec durent un quart d'heure. Le creuset étant remis sur son anneau, on fait tracer au spot une courbe analogue à celle de 3 sur la Fig. 9. La différence entre les hauteurs des deux derniers paliers donne la quantité NO_3 combinée à l'argent, d'où l'on tire le poids de cet argent, et par suite, celui du cuivre, par différence. L'opération dure 1 h 30. L'erreur relative sur les poids d'argent et de cuivre est assez constante et vaut 1/300 par défaut. Le calcul d'erreur montre qu'il est difficile d'obtenir mieux avec la thermobalance de Chevenard sous sa forme actuelle. Voici quelques résultats d'analyse comparés, sur les mêmes échantillons, à ceux que donne la méthode de GAY-LUSSAC:

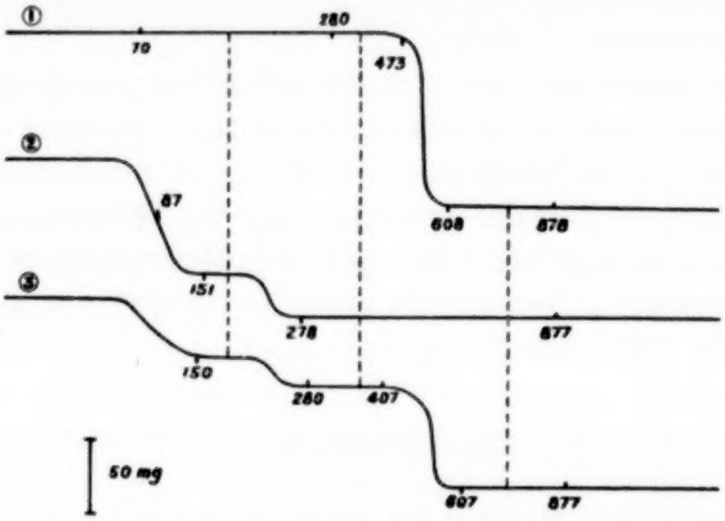


Fig. 9. Courbes thermogravimétriques pour 1. l'azotate d'argent, 2. l'azotate de cuivre, 3. le mélange des deux azotates

Poids analysé	Thermobalance	Méthode de GAY-LUSSAC
140.50 mg	124.55 mg	125.11 mg
182.30 ,,	144.88 ,,	145.20 ,,
214.10 ,,	170.03 ,,	170.53 ,,
133.33 ,,	111.40 ,,	111.89 ,,

Au cours de ce dosage, j'ai supprimé les opérations suivantes: pesée de l'échan-

Bibliographie p. 440.

tillon, reprise par l'eau après destruction du nitrate de cuivre, filtration du nitrate d'argent, dosage gravimétrique de l'argent en chlorure (2 pesées, parfois 3), reprise de l'oxyde de cuivre par l'acide sulfurique, électrolyse (2 pesées). La méthode n'a pas, cependant la prétention de rivaliser avec la méthode de Gay-Lussac, effectuée en série, par un personnel entraîné, utilisant un stock considérable de liqueur titrée. Elle devient avantageuse, cependant, si le chimiste a une seule analyse d'alliage à effectuer et s'il veut conserver un document sur lequel il pourra faire des lectures à loisir.

Je constate avec plaisir que, pendant ces trente minutes je ne vous ai pas trop lassés, mais je m'en voudrais d'insister davantage, puisque maintenant, vous connaissez les bases de la nouvelle méthode. Je m'estimerais particulièrement heureux si j'avais pu éveiller des vocations et faire remonter dans votre estime cette gravimétrie qui doit cesser d'être une série de recettes et de tours de main. Mais, prenons bien garde; avec de tels procédés analytiques, d'ici dix ans, il n'y aura plus besoin de chimistes.

BIBLIOGRAPHIE

Clément Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 341.
S. Peltier et C. Duval (Dosage du calcium), *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 345.
S. Peltier et C. Duval (Dosage du strontium), *Ibid.*, 1 (1947) 355.
S. Peltier et C. Duval (Dosage du baryum), *Ibid.*, 1 (1947) 360.
S. Peltier et C. Duval (Étude critique du dosage gravimétrique du calcium en présence de magnésium), *Ibid.*, 1 (1947) 408.
Clément Duval (Analyse automatique), *Compt. rend.*, 224 (1947) 1824.
Clément Duval (Cas des creusets de Gooch), *Ibid.*, 226 (1948) 1276.
Clément Duval (Papier filtre), *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 92.
T. Duval et C. Duval (Dosage du magnésium) *Ibid.*, 2 (1948) 45.
T. Duval et C. Duval (Dosage du glucinium), *Ibid.*, 2 (1948) 53.
T. Duval et C. Duval (Dosage du lithium), *Ibid.*, 2 (1948) 57.
T. Duval et C. Duval (Dosage du sodium), *Ibid.*, 2 (1948) 97.
T. Duval et C. Duval (Dosage de l'ammonium), *Ibid.*, 2 (1948) 103.
T. Duval et C. Duval (Dosage du potassium), *Ibid.*, 2 (1948) 105.
T. Duval et C. Duval (Dosage du rubidium), *Ibid.*, 2 (1948) 110.
T. Duval et C. Duval (Dosage du césium), *Ibid.*, 2 (1948) 205.
S. Peltier et C. Duval (Dosage du thallium), *Ibid.*, 2 (1948) 210.
T. Duval et C. Duval (Dosage du lanthane), *Ibid.*, 2 (1948) 218.
T. Duval et C. Duval (Dosage du cérium), *Ibid.*, 2 (1948) 222.
T. Duval et C. Duval (Dosage du néodyme), *Ibid.*, 2 (1948) 226.
T. Duval et C. Duval (Dosage du samarium), *Ibid.*, 2 (1948) 228.
S. Peltier, Diplôme d'Études supérieures, Paris, 18 Juin 1947.
T. Dupuis, Diplôme d'Études supérieures, Paris, 11 Juin 1948.

STATISTICAL ASPECTS OF CHEMICAL ANALYSIS

by

ERIC C. WOOD, Ph. D., A.R.C.S., F.R.I.C.
Virol Ltd., London (England)

Those who are responsible for biological assays have long been aware of the need for statistical methods both of designing their assays and of interpreting the experimental data — indeed, statistics has almost been forced upon them by the inherent variability of the animals they use. The chemist on the other hand works with reagents and apparatus of great constancy, and his observations can be reproduced with high precision. The result of only a single analysis may appear sufficient for many purposes, and even if duplicate or replicate analyses have been made, there seems no point in calculating from the results anything except their average. In these happy circumstances, why bother about statistics? Nevertheless, it has gradually been borne in upon the chemist that an appreciation of statistical principles can be of great value, and there have been several recent signs that chemists are interesting themselves in the subject. I would like to draw attention to two groups of papers, the first presented at a British symposium on the applications of statistics to food problems[1, 2, 3, 4], and the second at a symposium held in the U.S. on statistical methods in experimental and industrial chemistry[5, 6, 7, 8]. Though intended for chemists in general rather than analysts in particular, these papers are worthy of careful attention. Two recently published books[9, 10] can also be recommended. Particular stress is laid in these books on the vital necessity for consulting the statistician *before* rather than *after* an experiment, and this is a point to which I shall return.

The time at my disposal will not allow me to explain the fundamental principles of statistics, but only to summarise them. A full discussion will be found in any text-book on elementary statistics.

1. A collection of data such as a series of analyses is regarded as a sample drawn from the hypothetical *population* of values that would be obtained if the observations were continued to infinity.

2. The mean of this infinite population will be, in the absence of any *constant* error, the true value μ for the material analysed, since *random* errors of sampling or analysis will cancel each other out.

3. The whole population of values will be scattered either side of the mean μ, and if the values are plotted against the frequency with which they occur the

resulting points will usually be fitted closely by one of the class of curves known as the Normal Distribution, two examples of which are shown in Fig. 1.

4. Only two constants or *parameters* are needed to specify such a curve completely; one is the mean μ and the other is the *standard deviation* σ, a measure of the 'scatter' or dispersion. The outer curve in Fig. 1 has twice the standard deviation of the inner.

5. The sample of results actually obtained in practice will have a mean m and a standard error s which are estimates of μ and σ respectively, but will not exactly equal them except by chance. The larger the sample, the less the difference between the estimate and the true value is likely to be.

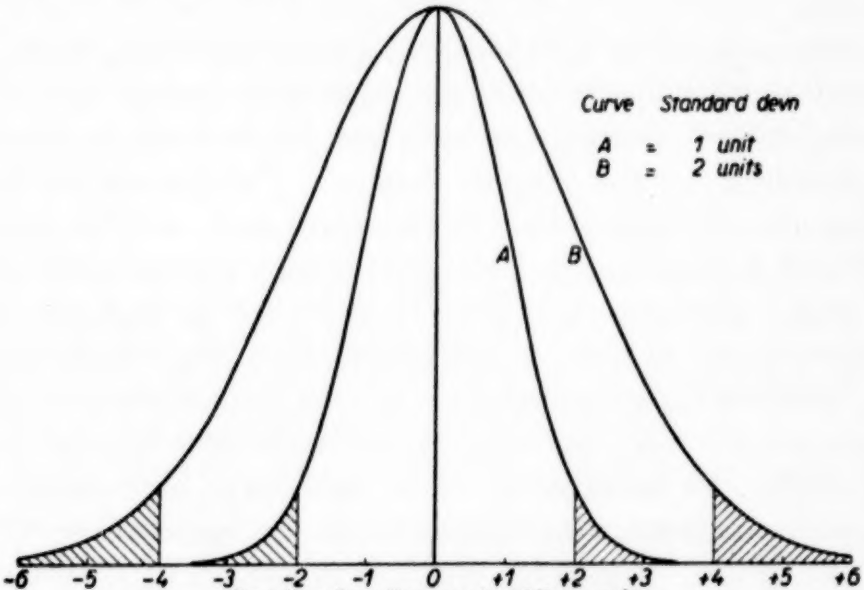


Fig. 1. The Normal Distribution.
For any Normal Distribution, only 4.55 % of the total values fall outside the range of 2 σ either side of the mean — that is, in the area shown shaded.

6. When m and s are known, certain inferences can be drawn about the limits within which the true value of μ may lie. The smaller the value of s, the narrower these limits will be for a given sample size and probability of being correct.

7. The square of s is known as the *variance*. It is calculated by squaring the deviation of each individual observation from the mean value m; adding together the squared deviations; and dividing the sum by $n-1$, where n is the number of observations in the sample.

In the analysis of samples drawn from large bulks of materials, much of the variation between individual results arises not from experimental errors but from differences from sample to sample. It is clearly important that conclusions based on the samples drawn should be true, with sufficient precision for the purposes of the analysis, of the bulk, and as stated above, the larger the sample relatively to the bulk, the less is the risk of error in the inferences drawn from it. This has often led to insistance on sampling every container in a delivery—as in for instance,

References p. 449.

the U.S. Customs Regulations of 1937 relating to imported sugar in jute bags, which are sampled by stabbing with a pointed sampling iron or 'trier' and withdrawing a core of sugar. But such '100% sampling' is very time-consuming, and each bag sampled is thereby damaged. Experiments were therefore conducted[11] to test the possibility of reducing the proportion of bags sampled without more than a negligible risk of error in calculating the amount of duty payable on the bulk. The combined sampling and experimental error *s* was first determined from the results of analyses conducted after 100% sampling of several cargoes of raw sugar; it was then possible to calculate what would be the limits of error in the estimate of the mean sugar content of the bulk arising from sampling any given proportion of the bags comprising it. It was found that if only 1 in 7 of the average cargo of 20 000 bags were sampled, the error should still be negligible. This was confirmed in practice by sampling 5 cargoes by both methods; the difference between the revenues as estimated by the two methods was $ 68 in a total of $ 124,000. The new sampling technique has now been made official, with much saving in time, labour, and bags.

An altogether new approach to the problem of sampling has resulted from the work of A. WALD[12] in the U.S. and of G. A. BARNARD[13] in Britain on what is now referred to as 'sequential' sampling, in which the size of the sample — more generally, the number of observations — is determined by the results obtained. At each stage after making the 1st, 2nd, etc. observation, the results available up to that point are examined by certain arithmetical tests which enable one of three decisions to be made — to take action 1, which may be the acceptance of the material under examination; to take action 2, which may mean its rejection; or to defer action until after another observation has been made. The experiment terminates when action 1 or action 2 has been taken, and just enough observations are made to enable this to be done with a pre-determined degree of confidence. The average sample size over a period using this technique is always less then the size of the fixed sample required by the usual technique for equal confidence in the decision made.

The sequential principle has been applied by C. W. CHURCHMAN[14] to the problem of discriminating between alternative formulae for an organic compound. In the simplest instance, the percentage of only one element in the compound is determined, the theoretical percentages for the two formulae being a_1 and a_2 respectively. That element should be chosen for which $(a_1-a_2)/s$ is as large as possible; *s*, the standard error of the determination, is here assumed to be known from past experience. After *n* determinations the results are summed and the total compared with the quantities A_1 and A_2, where

$$A_1 = \tfrac{1}{2}n(a_1 + a_2) - \frac{4{\cdot}595}{a_1-a_2}s^2;\ A_2 = \tfrac{1}{2}n(a_1 + a_2) + \frac{4{\cdot}595}{a_1-a_2}s^2.$$

If the sum of the results is less than A_1, a_1 is accepted as correct. If the sum is greater than A_2, a_2 is accepted. If the sum lies between A_1 and A_2 another analysis is performed and the calculation repeated. The figure 4.595 in these formulae gives a probability of only 0.01 that decisions based on them will be incorrect; for other probabilities the figure is altered correspondingly. If two or more elements are determined, the calculations are rather more complicated, but the principle is the same. An example is given in the original paper in which bromine and sulphur were determined in a compound which might have been either $C_{19}H_{12}O_6Br_4S$ or $C_{19}H_{10}O_5Br_4S$. After two analyses of each element it was possible to accept the second formula. It should be noted how this technique ensures that the amount of work done is sufficient *and no more than sufficient* to provide the answer required with a given degree of confidence; the same is true of the problem previously discussed of sampling sugar in bags. This, indeed, is a major advantage to be gained by planning such enquiries statistically; the experiment can be made to provide the maximum return of information from the labour and time expended.

A fundamental principle not only in sampling but in all analytical work is the necessity for proper randomisation. Whether we are sampling a few of very many containers, or whether we are performing a few replicate analyses from a (hypothetical) population, we must ensure that the sample is randomly drawn from the population if the results obtained are to be reasonable estimates of the population parameters. What would we think of an analyst who, in order to determine the water content of a delivery of sugar which had been exposed to the weather, examined samples drawn only from the top layer? The samples might show close agreement among themselves; but if the top layer had been dried by the sun or wetted by rain, the mean result might be grossly in error. The conclusions reached by the U.S. Customs authorities are true only if the bags to be sampled are chosen in such a way that every bag has an equal chance of being sampled.

This may appear obvious; but the fact that the same argument applies to the analogous case of replicate analyses is often overlooked. An apparent closeness of agreement between duplicate analyses may be very misleading if the duplicates are not truly independent, which means that they should be made on different samples at different times by different workers in different laboratories. If the so-called duplicates are made by the same analyst on the same day, constant errors in the technique of the worker or the apparatus and reagents he uses will affect both analyses alike and escape detection. If also the two analyses are made on the same sample, even large sampling errors will be equally unsuspected. When duplicates are falsely correlated in this way, there is no return of information for the additional work involved in duplication, and the true magnitude of the errors is as unknown as if single analyses only had been performed. A partial remedy will often be obvious and easy; for example, if an analyst is to make 3 analyses on each of 3 samples A, B and C, the work should be performed on 3 separate days according to the scheme ABC, BCA, CAB — not AAA, BBB, CCC. It is better still if the 3 analyses per sample are made by 3 different workers. Checks by independent workers, if possible in another laboratory, are most useful, and can be combined with control charts of the kind familiar to users of 'quality control' methods in industry. The application of such charts to analytical work has been described recently, by H. G. MacColl[15], G. Wernimont[16], J. A. Mitchell[17], and others. In a laboratory in which many analyses of the same kind are made daily, one analysis of a reference sample of known composition is also made each day, and from the results over a period the standard error *s* of the determination is calculated. A chart is then prepared (see Fig. 2) with a line at the true value and other lines at distances ± 2*s* and ± 3*s* from it. Future daily determinations on the reference sample are plotted on the chart; points falling outside the outer lines suggest investigation of the reason. The averages of the *n* analyses made each week are also plotted on a similar graph with lines ditasnt $\pm 2s/\sqrt{n}$ and $\pm 3s/\sqrt{n}$ from the central line; divergences shown on this chart call for more serious attention as being indicative of persistent causes. The extra labour entailed in analysing one more sample each day and plotting the results is very little, and both occasional sudden changes and slow drifts in accuracy or precision are detected before damage is done.

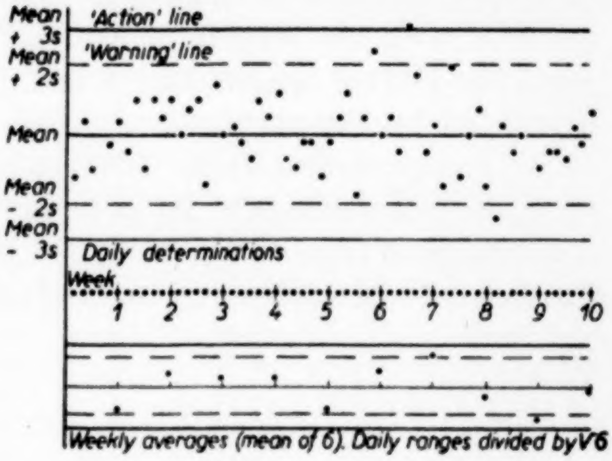


Fig. 2. A 'Quality Control' Chart

In comparing the merits of alternative analytical methods, a quantitative estimate of their precisions is essential for an objective judgment, and it is to be hoped that there will be many more investigations on the lines of that conducted by O. L. Davies *et al.*[18], in which the standard errors of three different colorimeters were estimated from experiments in matching dye solutions. It was thus possible to say definitely which was the most precise instrument and to what degree. Similarly, A. C. Oertel and H. C. T. Stace[19] have examined the errors of spectrochemical analysis and partitioned them into the components arising from different controllable factors.

The calculation of the standard error of a set of data becomes with a little practice a much faster and easier process than those who have not tried it might think. In some instances a good approximation can be obtained in a matter of seconds from the *range* of the observations — the difference between the largest and smallest — particularly if the observations are broken up by the experimental design into a number of sub-sets of 2 to 6 observations each. I have pointed out[20] that this is true of microbiological assays, and I have shown the alternative methods of calculating the standard error first by the usual method and then from the range for a typical set of data. G. R. Newton[21] has usefully discussed the same matter in its general application to analytical work.

References p. 449.

W. J. Youden[6] has pointed out that whenever the interest of an analytical investigation is centred in the relation between two variables (for example, when two methods are compared by analysing several samples both ways, or when an atomic weight is determined by several comparisons of the weight of a starting material with the weight of a final product) the corresponding pairs of values should be plotted against each other and the line of best fit — the *regression line* — calculated by the standard technique (which there is no time to describe now). Table I, reproduced from Youden's paper, shows a comparison of a proposed rapid control method for fat in meat[22] with the standard method of the American Association of Official Agricultural Chemists. The originators of the rapid method claimed it to be sufficiently accurate for purposes of control, and this is probably true; but a statistical examination of the figures in Table I brings out points which the authors overlooked. In Fig. 3 the data of Table I have been plotted and the calculated line of best fit drawn in. It does not pass through the origin, its equation being $y = 1.05 + 0.9663x$, and the slope of the line is significantly different from 1.003, the average ratio shown in Table I. Thus there is a constant positive error in the rapid method, leading to high results on samples of low fat content; while on the other hand an average of only 96.6% of the fat extracted by the standard method is estimated by the rapid method over the range covered by these samples, and this leads to low results on samples of high fat content. If the results obtained by the rapid method were corrected by subtracting 1.05 and dividing the remainder by 0.966, the answer would be a definitely better estimate of the fat content than the uncorrected result would be (it is of course assumed in all this that the standard method is relatively free from error). The original paper should be consulted for other examples and for details of the computations.

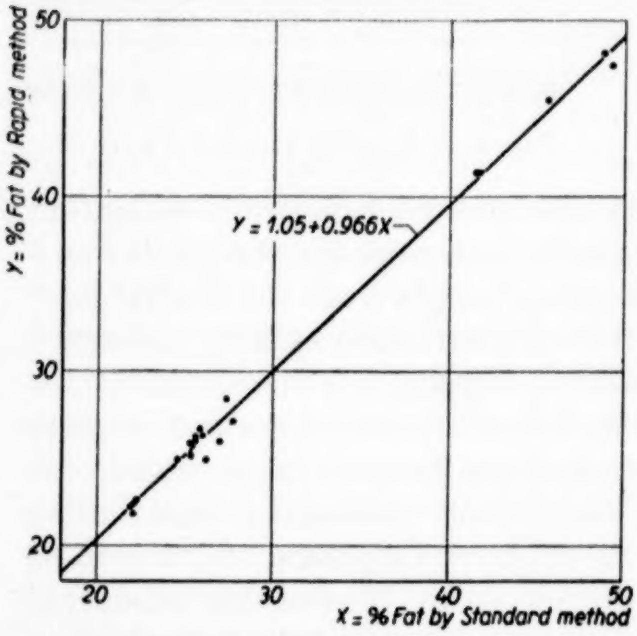


Fig. 3. A comparison of two methods of estimating fat in meat (data of Table I).

I have time only for a very brief discussion of a matter which logically should have come first — the question of experimental design. R. A. Fisher's book 'The Design of Experiments'[23] is now almost a classic on this subject, and the two books I mentioned earlier also deal fully with it. Any experimental investigation, such as an attempt to devise a new analytical method, will involve the expenditure of much skilled labour, time, and money. If a fraction of the time to be spent on the investigation is devoted to planning it, with due regard to established statistical principles, it can be ensured that the experiments will answer the

TABLE I

A COMPARISON OF TWO METHODS OF ESTIMATING FAT IN MEAT

(see W. J. YOUDEN, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 946)

	Std. A.O.A.C. method x = % fat	New rapid method y = % fat	Ratio, y/x
Wieners	22.0	22.3	1.0136
	22.1	21.8	0.9864
	22.1	22.4	1.0135
	22.2	22.5	1.0135
Chopped ham	24.6	24.9	1.0121
Chopped pork.	25.3	25.6	1.0118
Chopped ham	25.3	25.8	1.0197
	25.6	26.2	1.0234
	25.6	26.1	1.0195
	25.9	26.7	1.0308
Wieners	26.0	26.3	1.0115
	26.2	24.9	0.9503
	27.0	26.9	0.9962
Chopped ham	27.3	28.4	1.0402
	27.7	27.1	0.9783
Pork sausage links.	41.5	41.4	0.9975
	41.6	41.4	0.9951
Bulk pork sausage	45.5	45.5	1.0000
	48.5	48.2	0.9938
	49.1	47.5	0.9674
Total	601.1	601.9	20.0746
Average	30.055	30.095	1.00373

questions it is desired to ask, ***no less and no more***; that the answers can be relied upon with a known degree of confidence, which can be as high or as low as one pleases; and that all this will be obtained with a minimum expenditure of energy and materials. Two basic principles can be laid down—first, every quantitative research should provide within itself an estimate of the error so that the significance of apparent differences between results obtained in varying conditions can be examined; second, where it is desired to investigate the influence of several factors on the results (*e.g.*, the effect of volume of solution, time of reaction, and p_H on the weight of a precipitate) the 'classical' method of varying one factor only while holding all others constant should be abandoned in favour of varying all factors together in all possible ways. If, for example, the effects of three factors P, Q, and R are to be examined at two levels each, indicated by the suffixes 1 and 2 (so that P_1 and P_2 might indicate respectively volumes of 100 and 200 ml, and Q_1 and Q_2 times of 1 hour and 4 hours) the 'classical' technique would lead to the performing of at least eight analyses in a design represented by the top half of Table II, in which first P, then Q, and finally R is varied from level 1 to level 2 holding the others at level 1. Duplication, if not higher replication, is clearly essential if differences due to experimental error are to be distinguished from real effects.

TABLE II

EXPERIMENTAL DESIGNS — THE OLD AND THE NEW

The 'Classical' Design

Expt. Nos. 1 and 2 — Conditions P_1 Q_1 R_1.
" " 3 and 4 — " P_2 Q_1 R_1.
" " 5 and 6 — " P_1 Q_2 R_1.
" " 7 and 8 — " P_1 Q_1 R_2.

Estimate of effect of changing P_1 to P_2 obtained from mean of Expts. 1 and 2 v. mean of Expts. 3 and 4; it holds only for conditions Q_1 and R_1.

The 'Factorial' Design

Expt. No. 1 — Condition P_1 Q_1 R_1. Expt. No. 5 — Condition P_2 Q_1 R_1.
" " 2 — " P_1 Q_1 R_2. " " 6 — " P_2 Q_1 R_2.
" " 3 — " P_1 Q_2 R_1. " " 7 — " P_2 Q_2 R_1.
" " 4 — " P_1 Q_2 R_2. " " 8 — " P_2 Q_2 R_2.

Estimate of effect of changing P_1 to P_2 obtained from mean of first four expts. v. mean of last four expts.; it is averaged over all possible combinations of Q_1 and Q_2 with R_1 and R_2.

The newer 'factorial' design also calls for eight analyses, using all possible permutations of the conditions once each. The amount of experimental work is the same; but the information gained is far more. The result of varying P, for example is judged in the 'classical' design from a comparison between two pairs of experiments; experiments 5 to 8 contribute nothing in this respect. Moreover, we know only the effect of changing P_1 to P_2 when Q and R are both at level 1. Suppose that P_1 is best when Q is Q_1, but P_2 is best when Q is Q_2 — in other words, that there is what the statistician calls significant *interaction* between P and Q? The 'classical' experimenter would never discover it. In the factorial design, on the other hand, a comparison of P_1 with P_2 is based on all the eight experiments, for in the four experiments 1 to 4 as compared with nos. 5 to 8 the changes in Q and R cancel out. In fact, all experiments provide information about all the main effects; and this information for any one factor is based on experiments in which the others are varied in every possible way, so that the range of circumstances aver which our conclusions are applicable is much wider than for conclusions drawn from 'classical' experiments. Further, if interaction as defined above exists between P and Q, it will be certainly discovered by comparing the difference between experiments (1 + 2) and (5 + 6) with the difference between (3 + 4) and (7 + 8); for the first measures the effect of a change of P_1 to P_2 under condition Q_1 and the latter measures the effect of the same change under condition Q_2, while changes in R cancel out. Other interactions are similarly detected. In more complex experiments the advantage of the 'factorial' design is even greater.

References p. 449.

If the information contained in such designs is to be completely extracted, the data obtained should be examined by the powerful statistical tool known as the analysis of variance. In this process, the total variations between the experimental data are divided into separate components corresponding to each controlled factor which varies during the experiment; each interaction between pairs of factors (and sometimes more complicated interactions as well); and the sampling and experimental error. The last is then used to test each of the other components of variance in turn in order to pick out those which are too large relatively to the error component to be attributed to chance and may therefore reasonably be regarded as genuinely caused by variation in the controlled factors to which they correspond. The process is not difficult, particularly if assisted by a book of tables such as those of R. A. FISHER AND F. YATES[14]; it is fully described in the other books I have mentioned.

I hope I have said enough to indicate the possibilities of applying to the results of the analytical chemist those statistical principles and methods which have been found of such great value in other fields of science, particularly agriculture and biology. Care must be taken, of course, to see that the processes used are applicable to the particular sample of data to be examined; but that remark would also be true of the application of an analytical method to a particular sample of material, and it is no more a reason for avoiding statistics than it would be for avoiding analytical chemistry. The application of statistical methods calls for some preliminary study of the principles involved; reasonable care and commonsense; ability and patience to perform simple but occasionally rather tedious arithmetical operations; sufficient knowledge of one's own limitations to appreciate when the help of a professional statistician should be obtained. All these are well within the capacity of every analytical chemist, and the rewards to be gained will be found by all who take the plunge to be well worth while.

SUMMARY

Following a brief statement of certain fundamental principles, methods of sampling are discussed which enable the information sought by the analyst to be obtained as economically as possible. The need for proper randomisation both in sampling and in performing analyses is stressed and a short account is given of the use of 'quality control' charts in analytical work. Attention is drawn to the possibility of estimating the standard error from the range. A method of extracting the maximum information from analytical investigations involving the estimation of a ratio is described. The advantages of the 'factorial' as opposed to the 'classical' type of experimental design are demonstrated and reference is made to the value of carrying out an analysis of variance when examining the experimental data.

REFERENCES

[1] D. J. FINNEY, *Analyst*, 73 (1948) 2.
[2] W. B. ADAM, *idem*, 7.
[3] K. L. BLAXTER, *idem*, 11.

[4] E. H. Steiner, *idem*, 15.
[5] G. F. Smith, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 943.
[6] W. J. Youden, *idem*, 946.
[7] H. M. Smallwood, *idem*, 950.
[8] S. S. Wilks, *idem*, 953.
[9] K. A. Brownlee, '*Industrial Experimentation*'. Pub. by H. M. Stationery Office, London, 3rd edition, 1948.
[10] (Edited by O. L. Davies). '*Statistical Methods in Research and Production*'. Oliver and Boyd Ltd., London, 1947.
[11] E. F. Kenney, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 684.
[12] A. Wald, *Ann. Math. Stat.*, 16 (1945) 117; *J. Amer. Stat. Assoc.*, 40, 277.
[13] G. A. Barnard, *J. Roy. Stat. Soc. Suppl.*, 8 (1946) 1.
[14] C. W. Churchman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 267.
[15] H. G. MacColl, *Chem. and Ind.*, (1944) 418.
[16] G. Wernimont, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 587.
[17] J. A. Mitchell, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 961.
[18] O. L. Davies, C. H. Giles, and T. Vickerstaff, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 63 (1947) 80.
[19] A. C. Oertel and H. C. T. Stace, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65 (1946) 350.
[20] E. C. Wood, *Chem. and Ind.*, (1947) 334.
[21] R. G. Newton, *ibid.*, (1945) 322.
[22] R. B. Oesting and I. P. Kaufman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 125.
[23] R. A. Fisher, '*The Design of Experiments*', Oliver and Boyd Ltd., London, 4th. ed., 1947.
[24] R. A. Fisher and F. Yates, '*Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*', Oliver and Boyd Ltd., London, 2nd. ed., 1943.

DISCUSSION

Dr W. Van Tongeren (IJmuiden): Dr **Wood** mentioned that after a *laborious* investigation the American customs authorities agreed in adopting regulations providing for sampling of 1 in 7 bags of lots of sugar of 20000 bags.

I should like to remark that a *very simple* method of determining sample errors is by exaggerating them by intentionally taking too small samples. By this method the standard deviation of sampling errors increases as compared with the analytical error and by taking into account that the sampling error is proportional to the square root of the amount of sample (other variables remaining unchanged) the sampling error under normal conditions is easily computed.

For a nearly pure material (sugar) the proportion of 1 in 7 seems to be rather exaggerated, according to my experience with definitely inhomogeneous materials.

I have given an elaborate discussion of this question and related problems in:
Chem. Weekblad, 43 (1947) 354.

Reply: I agree that the Americans could have arrived at their conclusions with much less experimental work. As Dr **Van Tongeren** states, examination of the data from fairly small samples would have been sufficient. But the customs authorities were risking a possible loss of dollars, and it may have been difficult to convince certain non-statistical persons that anything less than 100% sampling would serve!

Dr **Van Tongeren**: Dealing with weekly averages of standard sample analyses, Dr **Wood** mentioned that more attention is to be paid to deviations from the correct values than in the case of deviations of daily results.

I believe that this is a wrong conclusion: the fact that six daily results are averaged is adequately counter-balanced by the fact that standard deviations are accordingly decreased to $1/\sqrt{6}$ of standard deviations for individual results.

Therefore a deviation of n times the appropriate standard deviation for a weekly average need not cause more concern than a deviation of n times the standard deviation for individual results.

Reply: In theory, Dr **Van Tongeren** is correct. In practice, the fact that *n* consecutive results have shown a definite trend by all deviating on the same side of the mean appears to have more real meaning than a single observation which deviates much more. The latter may well be caused by a blunder; the former is almost certainly indicative of a real effect. In works in which this method of control has been used, deviations on the 'weekly average' charts have been found from experience to be more worth following up than isolated deviations on the 'daily' charts.

Mr K. **Van Nes** (Amsterdam): In chemical routine analysis every laboratory-worker at some time has to decide whether a particular test result should be rejected or not. The question is: What is the criterion in rejecting a figure found. In the literature there are several proposals to use the so-called repeatability, *i.e.*, the figure calculated by taking three times the standard deviation. The simple rule is: duplicate results have to be repeated if the difference is more than this repeatability. What is your idea about such a rejection-criterion?

Reply: Where duplicate determinations are regularly made, 'quality control' charts should be constructed both for the means and for the difference between duplicates. When the difference of a particular pair falls outside the limit line (calculated as usual from previous results), the analysis must be repeated. For further information, reference 17 of my paper should be consulted.

RECENT DEVELOPMENT IN A NEW METHOD OF GAS ANALYSIS

by

W. J. GOODERHAM

Fulham Laboratory, The Gas Light and Coke Company, London (England)

INTRODUCTION

In 1940, the author pointed out[1] that "given a series of accurate gas meters, which do not appreciably absorb gas or cause loss of pressure, the simplest form of gas analysis can be obtained by passing gas through a meter, a reagent to remove completely one constituent of the gas, another meter, another reagent, another meter and so on. Gas analysis then becomes a matter of reading gas meters". In the first form of apparatus to embody this principle, the gas meter consisted of a calibrated glass tube down which a soap film was made to travel. The passage of this soap film through a known volume was timed with a stop watch. Later, another form of soap film gas meter was designed which made it possible to obtain analysis results directly in percentages without the use of the stop watch. This meter was described in 1947[2]. The present paper is a continuation of the earlier papers: it describes a variation of the method of using the meter, shows how portable apparatus can be simplified by using new solid reagents in U-tubes and describes operational points and experiences.

METHOD

The general method of gas analysis is shown in Fig. 1 as applied to the determination of carbon dioxide in waste gas, with a small portable apparatus of limited accuracy. Gas should be supplied to the apparatus free of all dust and fog and at a positive pressure. Some of the gas blows off through the constant head, h, of butyl phthalate out to air. This blow off should be large enough to keep all the connections free of stagnant gas. Under the head, h, gas flows through the control capillary, T, and the saturator to the tap, S_1, and to the first soap film gas meter at a rate of about 20 ml/min. Normally, gas flows up the meter and then through the U-tube, which contains a solid reagent like soda lime or soda asbestos in the form of granules (*e.g.*, 4–10 mesh), which cause no appreciable back pressure. After the reagent, the gas flows through the tap, S_2, and the second soap film meter and thence out to air. Soap films can be made to flow through a meter by raising and lowering, sharply, the tube, C. This tube lifts a wire, E, and raises the soap cup, R, so that the tube F can be made to dip under the surface of the soap solution momentarily and thus leave a film behind, which the gas then pushes up the meter. The film can be stopped by turning the tap S_1, through 90°, when the gas by-passes the main length of the meter but still flows through the apparatus. Turning the tap; also by-passes simultaneously the gas from the main axis of the second soap film meter, since the taps S_1 and S_2 are joined together as shown in the small drawing on Fig. 1. To carry out an analysis, gas is passed through the apparatus for a sufficient length of time to flush out all connections adequately. In this period, several films are sent up the meters to wet the walls thoroughly and the tap is turned several times to flush out the by-passes. Films are then made in each meter by raising and lowering the cups. With this particular apparatus, it is often more convenient to raise the cups with the taps in the by-pass position but whether they are made together or separately, the tap is turned, when both films are moving on the bottom calibrations, so that the major axis of each soap film meter is by-passed simultaneously. The two films are therefore stopped and readings can be taken, for example, in meter No. 1, 2.3% and in meter No. 2, 2.0%. The tap is then turned back again and the soap films continue their passage up the meters. When the film first is approaching 102.3, the tap is turned so that the film stops at 102.3%. The position of the second film is read and found, for

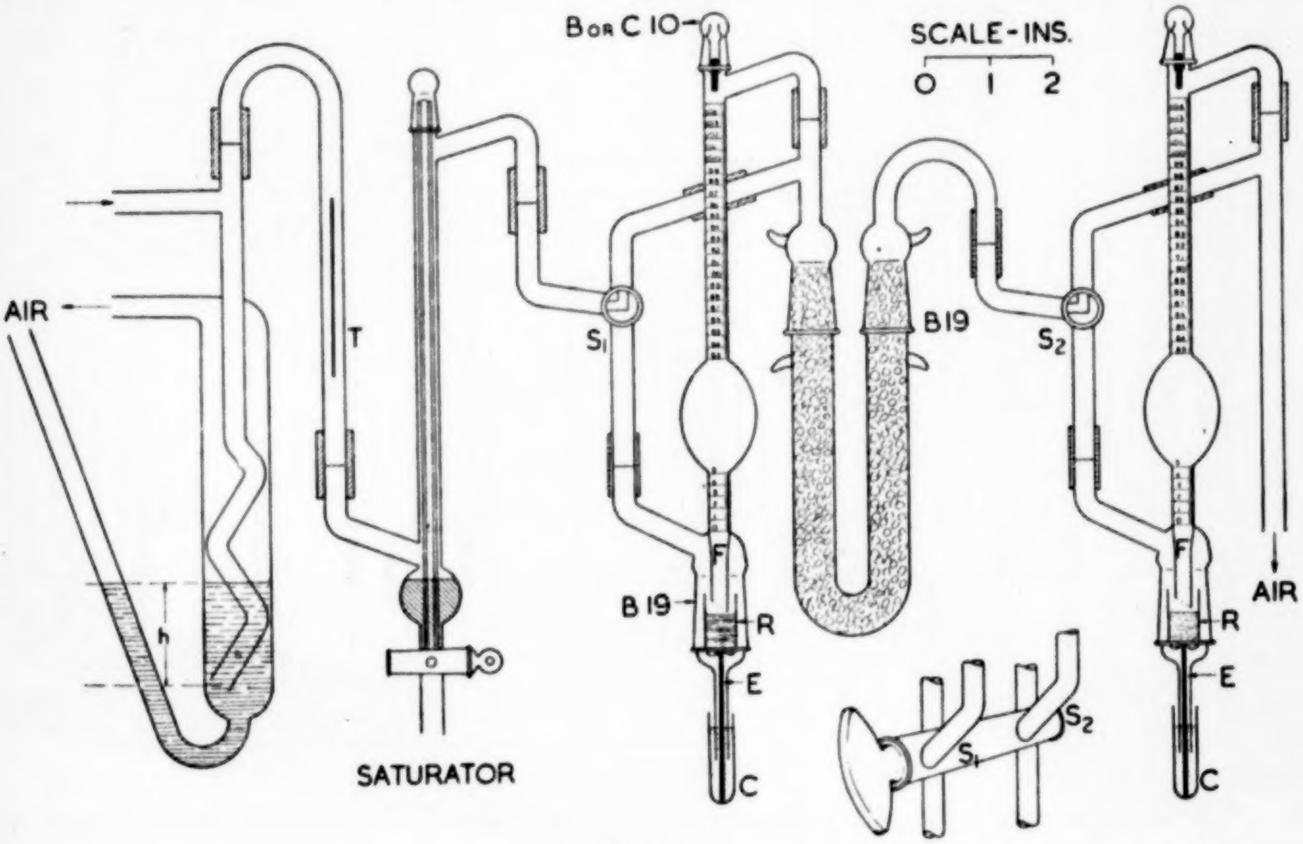


Fig. 1

example, to be 97.1%. Thus, while 100 volumes of unchanged gas were travelling in soap film meter No. 1, 95.1 volumes were travelling in meter No. 2, after carbon dioxide had been removed. The percentage of carbon dioxide is therefore 4.9%.

It should be realized that there are no corrections for temperature and pressure. The meters are in the same cabinet, so that if the temperature alters for one, it alters for both similarly, while the whole apparatus has been specifically designed to have no appreciable back pressure.

In this apparatus, the meters are made of such a size that 100% is equivalent to 25.00 ml and the graduations go from 0 to 5% on the bottom stem and from 83 to 105% on the top stem. The whole apparatus can be housed in a case of the following external dimensions 35 × 12.5 × 12.5 cm or even less for easy portability.

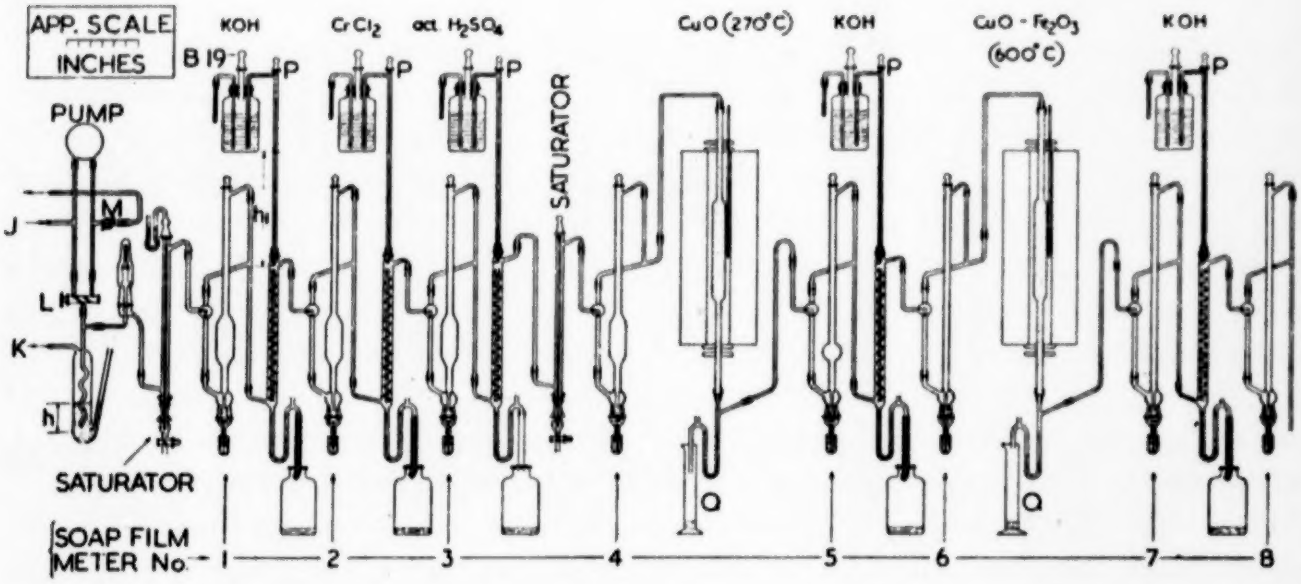


Fig. 2

The U-tube can be easily pulled out and recharged but cannot be replaced in the middle of an experiment as can the liquid reagents described later.

When the soap films reach the top of the meter, the centre touches a spill of blotting paper held in the end of a piece of tubing, which is detachable, so that the paper can be readily replaced when it becomes too wet. The centre of the film remains on the blotting paper while the remainder drains back into the cup. Fresh soap solution is added carefully through the top with a pipette.

The saturator, which comprises a folded strip of blotting paper dipping in water, is not essential but prevents evaporation of water from the soap solution if dry gases are being analysed.

Given the appropriate reagent, any constituent of a gas mixture can be determined in this way and a number of constituents can be determined one after the other. The taps, or other form of by-passing mechanism, must all operate simultaneously. An apparatus for the simultaneous determination of carbon dioxide,

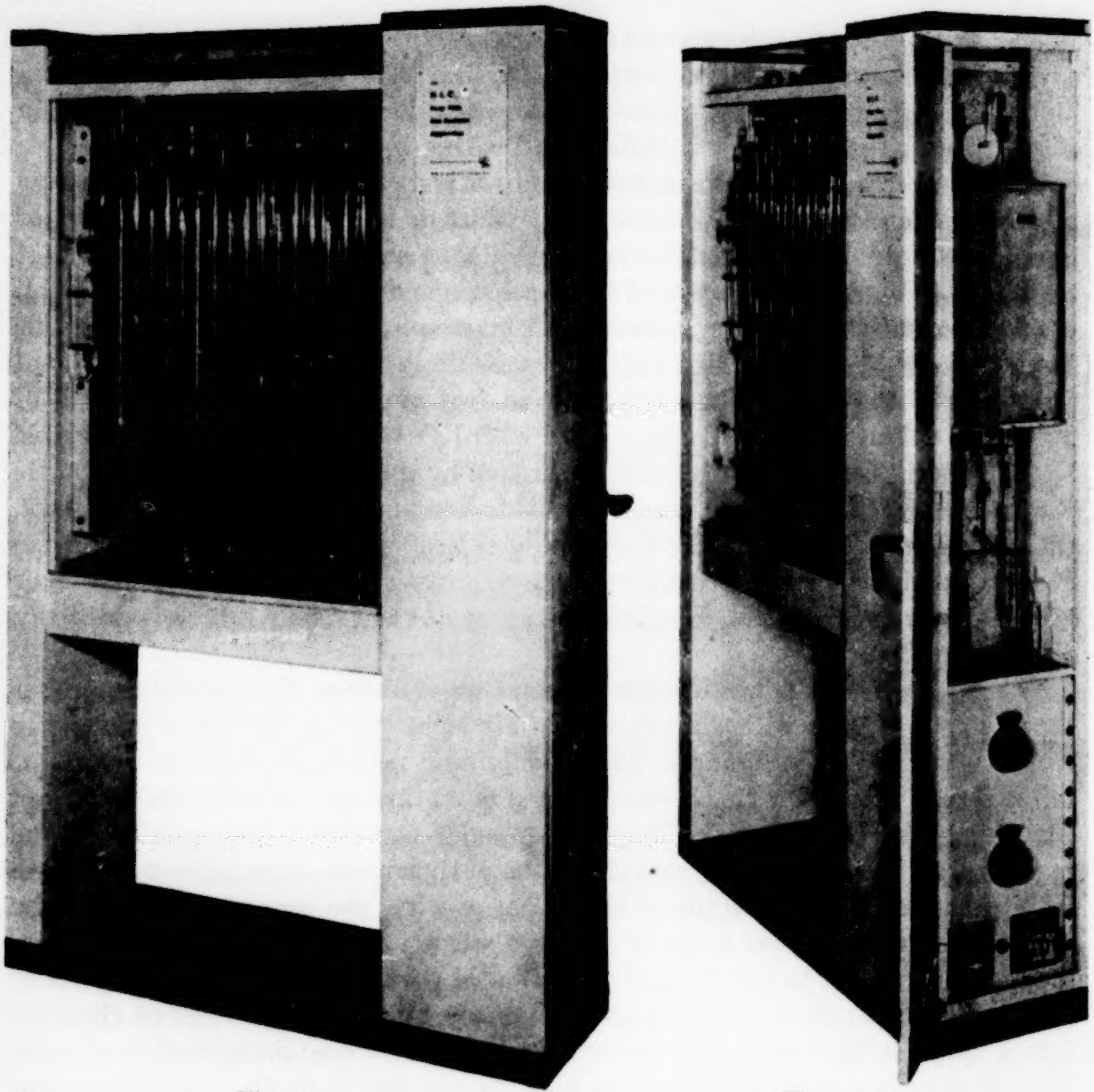


Fig. 3

Fig. 4

Figs. 3 and 4. The above photographs show the front (Fig. 3) and side (Fig. 4) of the apparatus. The front, back and top panels of Perspex lift out. The operator can sit in front with his knees in the gap shown.

oxygen, unsaturated hydrocarbons, hydrogen, carbon monoxide, paraffin hydrocarbons and nitrogen in rich fuel gases like coal gas and carburetted water gas is shown in Fig. 2, which is drawn to scale except for the head h_1, which may be smaller than that shown. Photographs of an actual apparatus, but with soap cup valves[2], are shown in Figs. 3 and 4.

Apparatus for Analysis of Coal Gas

If under pressure, clean coal gas flows into the apparatus at J and through the control capillary as described above. If pressures are below atmospheric, the small electric pump should be used with the tap M to act as an extra bleed-off and with the tap L, turned round into the position other than that shown in Fig. 2. The control capillary is either fitted with a by-pass or is easily removable as shown in Fig. 2, while the head, h, is readily adjustable by adding or withdrawing butyl phthalate from the upturned tube, which is inclined toward the front or back of the apparatus. After flowing through the saturator, gas enters the first tap and soap film meter at a rate of 20–30 ml/min and then passes upward through the first scrubber. The latter consists of a glass spiral, which makes a sliding fit in an outer tube, down which 15% (w/w) KOH is continuously passing to seal each turn of the spiral. The scrubber is in fact equivalent to a long length of quill glass tubing whose walls are wetted with KOH and thus has no appreciable back pressure. The flow of reagent is controlled by the well known Mariotte bottle principle, the head, h_1, being constant. As air flows in only through the capillary, the bung and caps must be free from leakage. Reagent can be added through the B.19 cap and the syphon broken by removing cap P. The spiral in the scrubber is coreless for the last turn to obtain even flow of the reagent, which is normally about 30 ml hour.

The gas thereafter flows through a second tap and soap film meter, a scrubber continuously wetted with chromous chloride solution, tap and soap film meter No. 3, a scrubber containing activated sulphuric acid followed by a saturator, tap and soap film meter No. 4. The gas then flows through a pipette-shaped vessel containing hot copper oxide. This copper oxide can either be granular or else made from wire but in either case should be of such a size as to cause a negligible back pressure. If in the form of heavy gauge wire, the temperature should be 270° C but some granular forms of copper oxide are more active and may require lower temperatures to ensure no combustion of paraffin hydrocarbons, especially of the higher paraffins. Water formed in the combustion flows out of the weir into a cylinder, Q. Gas freed from hydrogen but now containing carbon dioxide instead of carbon monoxide flows on into the tap and soap film meter No. 5 and thence through a KOH (15% w/w) scrubber, to tap and meter No. 6 and the ARNEIL[3] catalyst tube at 600° C, where paraffin hydrocarbons are oxidised to carbon dioxide and water. Any change in volume due to the presence of paraffins of carbon density greater than one is measured in soap film meter No. 7, preceded by the usual tap, and the gas lastly flows through a KOH scrubber and tap and meter No. 8 before discharging to air through a length of tube to prevent any back diffusion.

The gas, therefore, has the following constituents removed successively in the following order—carbon dioxide, oxygen, unsaturated hydrocarbons, hydrogen, carbon monoxide and paraffin hydrocarbons so that, finally, only nitrogen (and other inert gases) are left flowing in the last soap film meter.

The reagents, except for 15% KOH instead of 25% w/w, are the same as those

References p. 464.

described in an earlier paper[4]. The rate of flow is not critical but may have to be increased above 30 ml/hour if a large amount of one constituent has to be removed.

All the taps are connected together in some way—such as that shown in Fig. 5—so that all the soap film meters can be by-passed together. To carry out an analysis, gas is passed through the apparatus, until all the air has been swept out, soap films being made to wet the walls of the meters with frequent operation of the by-pass tube. The soap cups are sharply raised and lowered in this order, meter No. 8, pause for film to get on scale, meters Nos. 7 and 6, another pause, meter No. 5 and in quick succession meters 4, 3, 2 and 1. As the first film is passing a given mark, for example 7.3%, the taps are quickly turned and the position of each film read. The taps are turned sharply back again and when the film in the first meter is passing 107.3%, the taps are turned and the readings again taken. Continuing the example, all readings can be given thus:

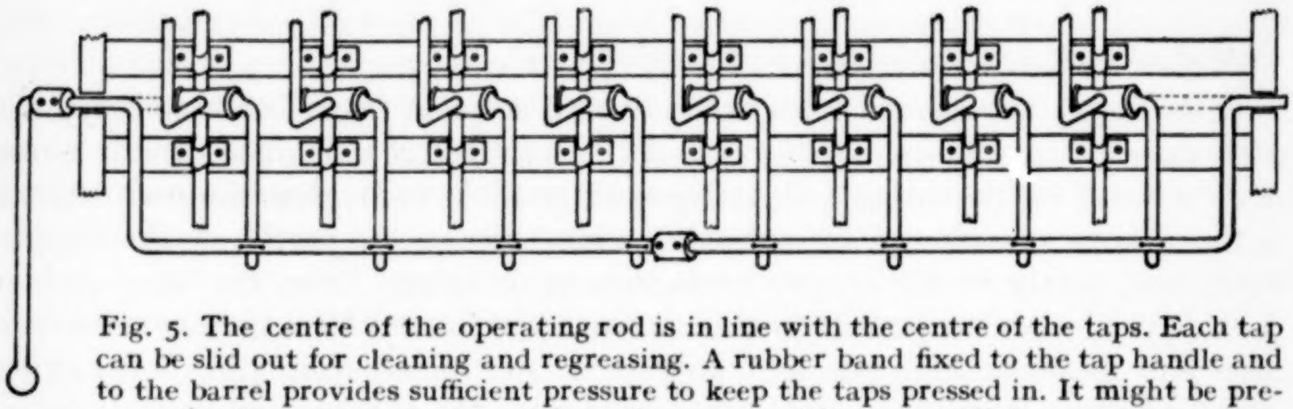


Fig. 5. The centre of the operating rod is in line with the centre of the taps. Each tap can be slid out for cleaning and regreasing. A rubber band fixed to the tap handle and to the barrel provides sufficient pressure to keep the taps pressed in. It might be preferable to operate the rod from the centre with a special link connection.

Meter No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Readings: end	107.4	104.2	102.9	99.6	48.3	31.8	32.9	10.5
,, : start	7.4	7.1	6.8	6.4	2.3	0.6	0.5	1.5
Difference	100.0	97.1	96.1	93.2	46.0	31.2	32.4	9.0

It will be seen therefore that, while 100 parts of the initial and untouched gas are passing in meter No. 1, the volume swept out in Meter No. 2 in the same period is 97.1% after carbon dioxide had been removed. The concentration of carbon dioxide is thus 2.9%. The percentages of oxygen, unsaturated hydrocarbons, hydrogen and carbon monoxide are similarly 1.0%, 2.9%, 47.2% and 14.8%. The nitrogen concentration is 9.0% and that of the paraffins (C_nH_{2n+2}) 31.2–9.0 or 22.2%. The value of "n" in C_nH_{2n+2} is $\frac{32.4-9.0}{31.2-9.0}$ or 1.05. Alternatively, if the paraffins are regarded as "methane" and "ethane", the "ethane" is equal to the expansion *i.e.*, 1.2% and the "methane" to 32.4–9.0–(2 × 1.2) or 21.0%. Except for the calculation of "n", each determination is obtained by a simple subtraction. Once the apparatus has been flushed out, an analysis can be obtained directly in percentages in two to three minutes and repeats can be quickly made.

When analyses have been completed, the reagent syphons are broken and the filling caps removed except for the chromous chloride bottle, whose cap is replaced with a capillary to prevent back diffusion of air. The taps are then turned to the by-pass position, the inlet capillary is by-passed or removed and air is passed through the apparatus all night with the small pump in order to bring the copper back to copper oxide. It is wise to check that air is coming right through the apparatus by dipping the final exit tube under water to make a small seal. In the event of an escape through the reagent capillaries, the caps, P, may have to be replaced.

Carbon Density of Unsaturated Hydrocarbons

If the caps are removed from the activated sulphuric acid bottle and syphon after completing an analysis of gas and the scrubber is well washed with water from a wash bottle through P, it becomes possible to oxidise the unsaturated hydrocarbons completely to carbon dioxide and water, partly in the copper oxide and partly in the copper oxide-iron oxide tubes. From the total carbon dioxide produced, the carbon dioxide known to be formed from the carbon monoxide and paraffins from the first analysis is subtracted from the total carbon dioxide to give the carbon dioxide obtained from the unsaturated hydrocarbons. This figure divided by the original concentration of unsaturated hydrocarbons is the carbon density of these hydrocarbons, a valuable figure for assessing calorific values and other properties. An example of such an analysis can be quoted.

Meter No.	1	2	3	4	5	6	7	8
(1) % gas in normal analysis	100.0	94.2	94.0	91.4	41.5	20.9	22.4	7.2
(2) % gas after leaving in unsatds.	100.0	94.2	94.0	94.0	47.5	22.6	25.5	7.1

Total carbon dioxide in (1) 20.6 + 15.2
(2) 24.9 + 18.4

$$\text{Carbon density} \quad \frac{43.3 - 35.8}{94.0 - 91.4} = \frac{7.5}{2.6} = 2.9$$

As the second (carbon density) analysis proceeds, less carbon dioxide is produced by combustion at 270° C and more at 600° C but the total produced is approximately constant.

Alterations

The alterations from the apparatus described last year can be discussed and explained.

The internal diameter of the tube dipping into the soap cup should be 5 to 6 mm and the end should be chamfered off. The earlier dip tubes of 3 mm diameter

References p. 464.

and straight edges caused some difficulties in not permitting adequate drainage from the meter. If soap was added or if many films were made, the drainage was large enough to cause an annoying succession of films.

The major alteration, however, is in the method of by-pass. Previously, the soap cups were themselves used. Although this is the neatest and most convenient mechanical method of by-passing the main length of the meters, it meant that extra soap films were made every time the soap cup was used as a valve. Actually, only one soap film is necessary for measurement and extra films give rise to minor back pressure difficulties and unless in an even part of the tube may affect the rate of flow unequally. In addition, if made too closely together, the films may join up or break. The effect of the alteration was clearly seen when an apparatus was constructed with eight equally sized burettes of 25 ml (25 ml = 100%) with equally spaced graduations of 0–115% fitted with soap cup valves and with taps. Such an apparatus was, of course, not so accurate as one having pipette-shaped meters, and also took a long time to flush out. Calibrations, however, made with oxygen-free nitrogen showed that the tap by-pass system gave better results than the soap cup by-pass system as the following readings show:

Corrections to add to Meter readings to equal those in Meter No. 1

Meter No.	2	3	4	5	6	7	8
Tap by-pass	nil	+0.1	−0.1	nil	−0.2	nil	nil %
Cup by-pass	+1.0	+1.3	+1.6	+3.1	+3.1	+4.8	+4.8%

Before any changes were made in the apparatus embodying the soap cup valves, the effect of preventing the movement of liquid in the tube C was tested by using wires of the shape shown in Fig. 6. These wires could be lifted to raise the soap cups without moving the liquid in the tubes, C.

In addition, the effect of changing the diameters of the dip tubes was measured. The dip tubes were all remade in 7.2 mm internal diameter tubing instead of 3.2 mm internal diameter tubing. The effect of the changes can be seen from the following table.

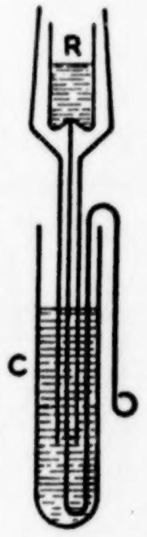


Fig. 6

Corrections to add to Meter readings to equal those in Meter 1

Meter No.	2	3	4	5	6	7	8
3.2 mm dip tubes	1.0	1.3	1.6	3.1	3.1	4.8	4.8%
Wire Operation: 3.2 mm dip tubes	0.5	0.5	0.5	2.3	2.5	2.7	3.1%
Wire Operation: 7.2 mm dip tubes	0.2	0.2	nil	1.0	1.8	1.6	2.0%

It will be seen that, in both cases, improvements resulted but the corrections were still not negligible. It should be remembered that, as 100% = 25 ml, the

References p. 464.

actual differences in ml were only a quarter of those given above and hence, with an apparatus of the usual size, where $100\% = 50$ ml, the corrections would be halved.

Although it would appear that the errors are considerably less with the successively slower rates of flow obtaining in an actual analysis consequential upon the removal of the various constituents, nevertheless, there appeared to be some justification for a change in the apparatus especially as other advantages accrue. Thus, it becomes possible now to lift the entire soap cup section out so that the soap film meters can be flushed out with water or other liquids if ever it becomes necessary. The soap cup is bigger and falls more readily than before. In addition, the calibrations can be checked by weighing out water through a tap connected to a B.19 cone after turning the by-pass tap off when the back tube is full of water.

It is particularly useful to have a small pressure gauge on the top of the saturator, as shown in Fig. 2, at the inlet of the apparatus, so that any back pressure in the system can be easily seen. The place where the back pressure is building up can be located by noting the pressure on moving the gauge from cap to cap or on removing successive caps or by watching the height of liquid in the weirs at the reagent overflow tubes.

The taps have not been in operation over such a long period as the cups but, as nothing else but gas travels through them, they should last long periods before regreasing is necessary. Mercury valves similar in action to the original soap cups—but with mercury in the cups instead of soap solution—could be used in the positions occupied by the taps but they will tend to give some surges in flow, which the taps avoid. Another form of by-pass valve in lieu of a tap is shown in Fig. 7.

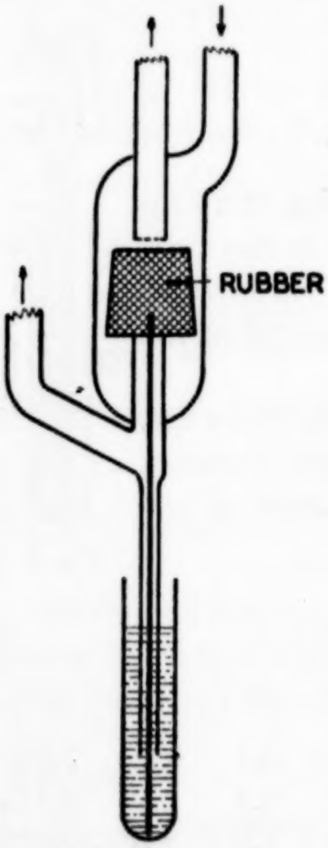


Fig. 7

In use for works control purposes, the taps have given the more consistent and more accurate results. Although the alterations may have resulted in better analyses to the extent of only some ± 0.2%, it is believed that they have been worth adopting.

Another alteration from the previous apparatus[2] was made by removing oxygen before unsaturated hydrocarbons. In this way, carbon dioxide, oxygen and nitrogen can be usefully repeated when obtaining the carbon density of the unsaturated hydrocarbons.

Operational Details

As stated earlier[2], the method, except for the portable "waste gas" apparatus, has been in use for some time and it becomes possible to add some operational details of interest.

The apparatus should only be used by competent analysts. Although it is true that it can be used by untrained operators, in practice the trained analyst can obtain better results and is quick to detect little points which can go wrong. Examples can be quoted. If a back pressure builds up, it may be possible for some gas to escape at the seal below the soap cup and an analysis to be in error. If reagents are repeatedly poured back, the loss of caustic potash may become so great that carbon dioxide will not be removed: the strength and effectiveness of the activated sulphuric acid may also be considerably reduced. If a reagent capillary becomes blocked, a reagent may cease to flow and the analysis be vitiated. Attention to all the details given below is also essential.

The taps should be either in the normal or by-pass positions and should be turned as quickly as possible. Water ought to be added to the saturators as a matter of routine when starting work each day. When the chromous chloride is started up, it sometimes absorbs oxygen in the top of the bottle so quickly that a vacuum is produced and the syphon is sucked back. It is therefore often advisable to remove the control capillary and to allow air to flow in quickly for a little while before replacing the capillary. Alternatively the chromous chloride bottle can be vented to gas. Complete revivification of the copper oxide is essential. To cut down the time necessary for the apparatus to be swept out, it is sometimes useful to by-pass the inlet capillary for a while to allow the gas to flow through more quickly. Soap solution should be added before starting a run and not in the middle of an analysis. It should be added carefully after removing the top cap, care being taken not to add to much. The blotting paper soap film breakers should not be allowed to become so wet that films pass onward into the scrubbers. When the bottles at the top of the large apparatus are refilled, the bottom bottles must be emptied.

The soap film meters in the coal gas apparatus should be carefully shielded from the hot furnace tubes so that there is no temperature gradient across the cabinet. In the best form of the apparatus, the furnace tubes and connections are in the side of the cabinet but are themselves shielded from draught when the door is shut—as can be seen from the photograph shown in Fig. 4.

It appears to be difficult to avoid some sintering of the copper oxide and copper oxide-iron oxide catalyst. The oxides have been prepared in several different ways. They have been pelleted with kaolin[4] and tableted under medium and intense pressures. The original pellets still appear to be more satisfactory but, with the constant oxidation and reduction, some dust formation must occur. The dust is, however, easily removed, but it might be advisable to fit dust traps such as that shown in Fig. 8 in new apparatus.

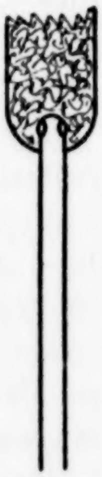


Fig. 8

The temperature at which complete oxidation of the hydrogen and carbon monoxide is obtained appears to vary with the condition of the oxide. Some tablets

References p. 464.

made from finely ground copper oxide were very active while some samples made from wire were less active. Temperatures can however be adjusted readily and a guide to the best conditions is a maximum value for the expansion between meters No. 6 and 7 when analysing coal gas. A falling off in this value may mean that temperatures are not high enough to oxidise the hydrogen completely.

The chromic chloride readily reduces to the chromous form when first made, but the reductions appear to become successively slower with used solutions presumably as zinc chloride accumulates. It might be preferable to reduce the reagent electrically.

Loss of unsaturated hydrocarbons (and thus of calorific value) can readily be experienced in rubber tubing if the gas is flowing very slowly through. All connections should therefore be glass to glass and, if sufficient sample is available, the blow-off should be fairly fast, *i.e.*, about 1000 ml/hour. The rate can be measured with a soap film calibrator of the type already described[5].

With the development of new acidic wetting agents, "soap" solutions better than the "Aerosol" normally used as a 0.75% solution in water may be available but "Aerosol", a dioctyl ester of sodium sulphosuccinic acid has proved very effective except that some hydrolysis appears to occur on standing for two or three months. By adjusting the p_H to about 6.5 with sodium bicarbonate, it may be found that the solution will keep better.

It should be noted that traces of silicone greases have adverse effects on the film-forming properties of the soap solution so that these lubricants should not be used on the ground glass joints.

Solid Reagents for Oxygen and Carbon Monoxide

For portable apparatus there is a lot to be said for having the reagents in U tubes as described above for carbon dioxide. A new portable apparatus was therefore made to determine carbon dioxide, oxygen and carbon monoxide. It is shown in Fig. 9 but, before referring to the apparatus, it may be advisable to describe the reagents.

Oxygen is removed by sulphided iron oxide preferably in the form of the tablets, pellets or nodules developed by GRIFFITH and HOPTON AND MORCOM[6]. The chemical reactions involving the transformation of α $Fe_2O_3.H_2O$ into $Fe_2S_3.H_2O$ with H_2S and back to the oxide with atmospheric oxygen are, of course, the classical fouling and revivification reactions of the gas industry and all gas works have oxides available. The oxides should not, however, contain materials capable of removing carbon dioxide although this does not matter much if carbon dioxide is removed first.

The oxide, preferably tableted, pelleted or nodulated, is packed into the U-tube and sulphided with H_2S except for the last centimetre. Such a reagent readily removes oxygen and, at the slow rates of flow used in the soap film apparatus, the heat given out is not great and does not cause difficulties, although it is advisable to shield the soap film meters from the U-tube. The latter will remove all the oxygen from air and can be used in a single unit apparatus for the direct determination of oxygen in gas mixtures. The reagent can be re-sulphided a few times but it is so readily available that fresh samples can be used each time.

Some experiments were made with cobaltous oxide as the solid reagent for oxygen recommended by PAGEL AND FRANK[7] but in tableted form. It appeared to be effective but the large shrinkage in volume when treating the carbonate, the apparent impossibility of reducing the higher oxide back to the cobaltous form and the relative scarcity of the reagent precluded further use.

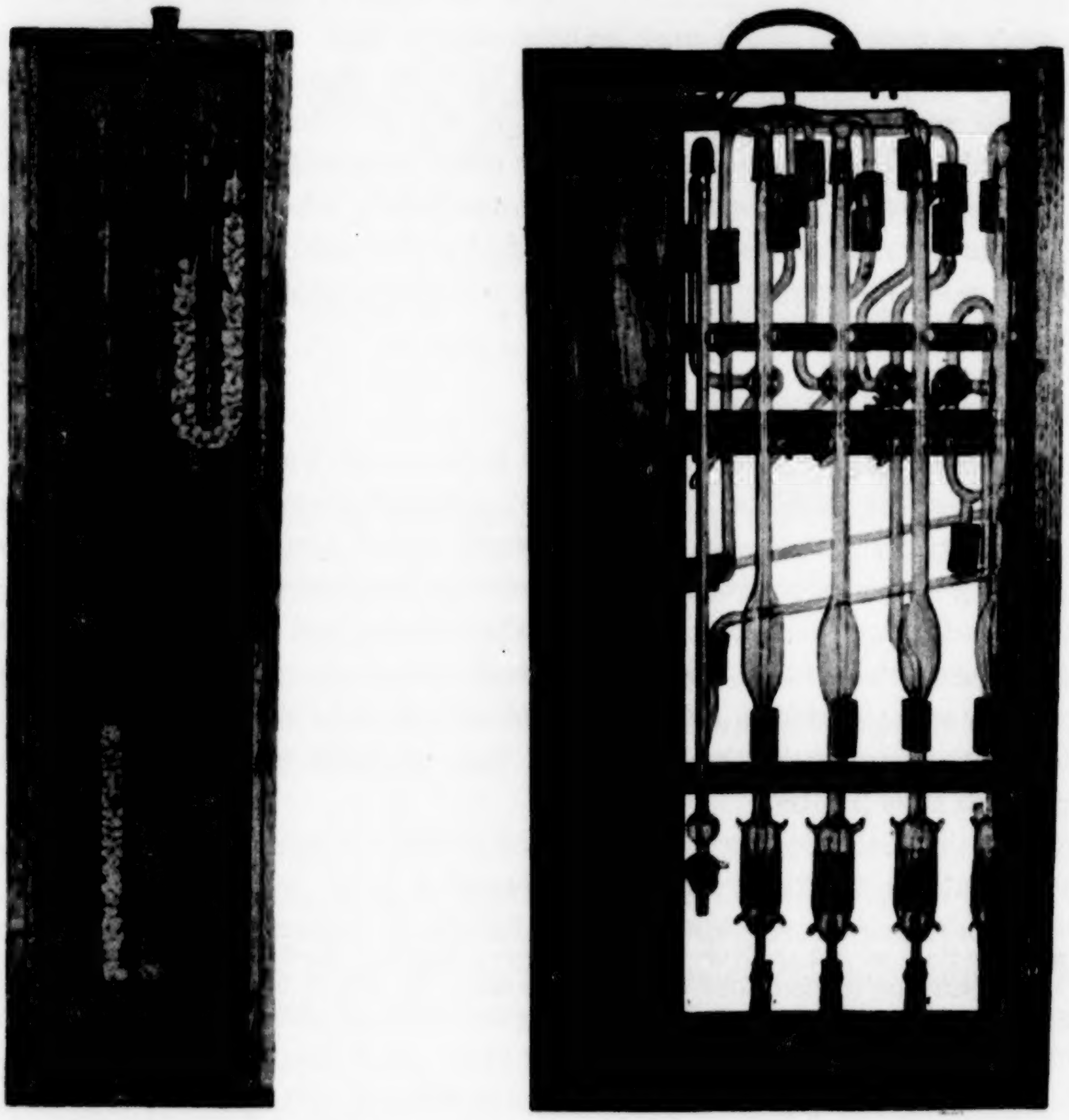


Fig. 9. The photograph on the right shows the front of the apparatus. The saturator and four soap film meters are in the foreground with the taps and connections at the back. The taps are turned by a bar fitted with pegs, some of which can be seen. One position of the taps is shown, *i.e.*, 45° to the left: the other is 45° to the right. The photograph on the left shows the end of the cabinet at the left hand side.

Carbon monoxide is absorbed by DE BOER-VAN ORMONDT reagent[8] which

References p. 464.

consists of silver oxide prepared in a special way with certain other metallic salts of manganese, copper and cobalt deposited on an asbestos support, which is finally cut into cubes and thus is very suitable for loosely packing half a U-tube. At room temperatures, the silver oxide reacts stoichiometrically with carbon monoxide to form carbon dioxide and silver so that it is necessary to pack the other half of the U-tube with a solid reagent for carbon dioxide. If the reagent gets too hot, oxygen may be evolved and it may be necessary to have some sulphided tablets as well as soda lime in the second half of the U-tube. The DE BOER-VAN ORMONDT reagent also reacts with hydrogen though not so completely as with carbon monoxide so that the presence of hydrogen could vitiate the results unless another soap film meter were put in the circuit immediately after the reagent. Unfortunately, the latter cannot be readily revivified and would have to be replaced but with waste gases containing only a little carbon monoxide and no hydrogen, the reagent should be very suitable.

Apparatus for Analysis of Waste Gases

An apparatus using the above reagents is shown in Fig. 9. The volumes of the soap film meters are based on 100% = $33^1/_3$ ml, with stems of about 8 mm internal diameter, so that 1% is equivalent to a length of 6.6 mm. In the form shown, the U-tubes are fitted in a special compartment at the side of the cabinet. The soap cups, taps and connections are similar to those described earlier. The volumes are such that the bottom calibrations are 0 to 8% and the top ones: Meter 1–80 to 110%, Meter 2–74 to 104%, Meters 3 and 4–71 to 101%.

So far (February 1948) the apparatus has not been used a great deal so experience with it is limited.

SUMMARY

The new method of gas analysis described previously has been further developed. The use of solid reagents for oxygen and carbon monoxide has made it possible to develop more convenient portable apparatus for determining oxygen and carbon monoxide.

REFERENCES

[1] W. J. GOODERHAM, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 59 (1940) 1.
[2] W. J. GOODERHAM, *Analyst*, 72 (1947) 520.
[3] A. ARNEIL, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 53 (1934) 89.
[4] W. J. GOODERHAM, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 57 (1938) 388.
[5] W. J. GOODERHAM, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 63 (1944) 351.
[6] R. H. GRIFFITH AND G. U. HOPTON, *Publication* No. 288/120 (1945) *of The Institution of Gas Engineers* and R. H. GRIFFITH AND A. R. MORCOM, *J. Chem. Soc.*, (1945) 786.
[7] B. A. PAGEL AND E. D. FRANK, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1468.
[8] J. H. DE BOER AND J. VAN ORMONDT, *B.P.*, 579, 809 and *B.P.*, 579, 817.

STANDARDISATION OF ANALYTICAL PROCEDURES

by

H. A. J. PIETERS
Central Laboratory of the Netherlands State Mines,
Geleen (Netherlands)

AND

R. SCHMIDT
Central Institute for Testing Materials TNO (CIMO),
Amsterdam (Netherlands)

I. DEVELOPMENT OF CHEMICAL ANALYSIS

The history of analytical chemistry reflects the growth of chemistry and physics as well as the structural changes in applied chemistry.

Originally restricted to analysis of chemicals as a tool of basic research, chemical analysis in our time has rapidly developed and is becoming one of the main structural elements in applied research. In many cases it even may be considered as the bottle-neck.

Originally the development of analytical chemistry was practically the monopoly of university laboratories. Then followed government institutions for the control and development of hygiene, foodstuffs, agriculture, etc. When finally industry started to operate laboratories the development of analytical chemistry became more or less explosive and revolutionary. Chemical analysis became indispensable as a means for studying reactions, in production control, as a basis for commercial transactions and in fighting adulterations, thus protecting the public as well as the bona fide manufacturer. The final impetus came from the discovery that traces of elements or compounds have a marked and often dominating effect in technological as well as in physiological processes. Quantitative analytical chemistry thereby came to new life, the object being rapid and precise procedures on the one hand and the detection and determination of traces on the other hand; processes in which it was imperative to eliminate as far as possible the time consuming and cumbersome separations, and to apply new methods and apparatus, paying special attention to combining accuracy with sensitivity and speed.

Further specialisation resulted from the demand for automatic control of industrial processes.

The old differentiation between inorganic and organic analysis is no longer adequate, the same methods being applied to both organic and inorganic compounds. Moreover chemical analysis is no longer limited to the utilization of differences in reactivity and solubility, but makes use of practically every tool of the physicist as well, with the result that a considerable number of classical methods have been modified or substituted by methods which are characterised by selectivity, speed and often by an entirely new technique. We can now identify and determine substances by measuring polarity, emission and absorption of energy, electro-oxydation and reduction phenomena, permanent or temporary molecular asymmetry, X-ray diffraction, magnetism, heat, electric charge, the ratio of charge and mass, and adsorption.

The specialist in the field of analytical chemistry eagerly snatches as it were at the latest discoveries made in other domains of chemical and physical research to turn them into analytical procedures.

2. THE PRESENT SITUATION

The number of specialists available at the present time is far behind the demand. In many cases the training of analytical chemists at our universities has not kept up with the developments in industry, so that the necessary adjustments have not yet been made, whereas the problems have become more and more intricate.

The situation in respect to methods and procedures, apparatus and tools, nomenclature and even sampling is more or less chaotic, considering the countless variations, all too often of doubtful if any value, in the application of most analytical principles. Except in the large laboratories no time is available for critical evaluation so that the choice of method and procedure is more or less incidental and the value of the results of many analyses is questionable. This is evidenced, often strikingly, when results obtained in different laboratories are being exchanged and compared. It is a well-known experience that such a comparison, between even the greater laboratories, is often far from encouraging, even with generally accepted and well established methods and procedures.

Some discrepancies are fundamental, others are caused by the application of inconsistent variants of a sound principle, many to inadequate training of the analysts and others to the lack of precision in the description of the procedures. The demand on analytical staffs is so urgent, that often methods and procedures have to be applied without there being time to question and test their exactitude, accuracy or precision. Agreement between duplicates is still in many cases the only criterion. Whenever results of analyses are challenged and checked the inadequacy of this criterion is demonstrated beyond doubt.

The realisation of the need for dependable methods and procedures has materialised in the organisation of committees and panels for the standardisation of generally applied methods and the development of recommendable tentative standard procedures. Such organisations have been set up in many countries. This activity has been stimulated by industrial development and in some cases successfully extended to international cooperation.

3. STANDARDISATION UP TO NOW

We will limit ourselves here to a brief description of the standardisation realised in the field which interests us in respect to our subject matter i.e., methods and procedures of chemical analysis. The subjects covered are all concerned with the specification and testing of materials of engineering. The development has gone furthest in the U.S.A., where the A.S.T.M. has issued methods of testing metals, constructional materials, fuels, petroleum, soaps, water, textiles, plastics, rubber, paper, adhesives, paints, and other materials.

The British Standards Institution issued standards for the analysis of metals, coal and coke, benzoles, pigments, fats and solvents. France issued methods for the analysis of steel, fuels and pyrites, Switzerland published standard methods for metals.

In the Netherlands standardisation in this field since many years has received attention at first from government institutions and university laboratories and later from the industry, thereby not only serving its direct purpose but also raising the level of analytical practice in general. In the course of time standard methods and in many cases directions for sampling have been released for the analysis of coal, iron and steel, bituminous materials, building materials, rubber, gas and by-products, pigments, thinners and solvents for paints, refractories, potable and boiler water, petroleum products. Many of these methods, issued by the Central Standardisation Bureau at the Hague, originated in the initiative taken by private organisations such as Gas Institution, Netherlands Association of Foundrymen, Central Institute for Testing Materials (CIMO), Central Research Institute of the Netherlands State Mines, Philips Research Laboratory and Research Laboratory of the rayon-industry. This initiative deserves admiration and gratitude as it has been the incentive to important achievements. In the course of this work, which was characterised by a rather random development, it was realised that the formulation of adequate procedures by committees, often differing widely in composition and background, was at times far from satisfactory and caused undesirable variations in terminology and exactness. Therefore the collaboration of the Netherlands Chemical Society was acquired and a committee appointed to which the task was assigned of adjusting the drafts of methods, submitted to it by the normalisation committees by which they had been issued, giving them an acceptable form and bringing more unity in their terminology. This resulted in many cases in a complete renewal of the draft, and proved to be a time-consuming and not always satisfactory procedure.

4. A NEW APPROACH TO STANDARDISATION. STANDARDISATION OF ANALYTICAL PROCEDURES

After the liberation the director of the Central Institute for Testing Materials TNO, after consulting leaders of some of our large industrial laboratories, called a meeting of representatives of the leading laboratories, the Central Standardisation Bureau and the Technical University of Delft, which unanimously agreed on the desirability of organising a close cooperation in order to promote standardisation of analytical procedures. The work was started immediately. A committee was appointed which distributed the work over six sub-committees, covering the following fields of activities:

a. general problems, determination of elements and specific groups, general technical analyses,
b. iron and steel,
c. copper,
d. aluminium,
e. bearing metals,
f. pure metals.

The object of this organisation is two-fold. In the first place it aims at standardisation of general as well as special analytical procedures, in order to provide our laboratories with recommendable methods and procedures as an aid to the individual analyst or analytical chemist in search of a suitable method or procedure outside his daily routine, thereby consolidating the experience gained by the experts represented in the committees, making it available to all. On the other hand the organisation aims at unification of all standards on or connected with chemical analysis.

Thus conceived both objects are new, analytical procedures, apart from their direct relation to industry and commerce, not having been the object of standardisation up till now.

The results obtained hitherto have proved that the initiative was a fortunate and fruitful one. The Netherlands Chemical Society's committee has decided to resign with a view on the successful activities of the new organisation.

5. THE WORKING OF THE COMMITTEE

We are of opinion that our work will be of general interest and are glad of this opportunity to describe this work, its organisation, accomplishments and prospects.

At the very start it was decided that the committee for general methods should try to make headway and that the other committees should follow. The committee on general methods started its work in April 1946. It has been meeting regularly and at this moment a first series of methods and procedures are ready to be published as tentative standards. The significance of this activity goes beyond the mere publication of methods. It derives its importance from the fact that it has promoted consolidation and general acceptance of the necessity and value of standardisation in this particular field, and, what is more important still, it gave birth to the idea of standardisation of standardisation, as we will explain further on.

To promote economy in the work of the committee the following procedure has been adopted. The sub-committees, dealing with special branches of analysis, judge which elements have to be determined and select the methods for separating them. The procedures for the determinations are treated by the sub-committee for general methods. Draft procedures may be submitted by any member of the committee. The drafts are studied by the sub-committee in charge of the project and the result is that they are usually practically completely revised, often more than once. In many cases the procedure is tested or studied by sub-committee members in their respective laboratories. When a satisfactory draft has been prepared (after a second and sometimes after a third revision) it is submitted for criticism to the plenary committee, which within a limited time can send in comments and recommendations. These are discussed in the sub-committee, which after making the desired adjustments, submits the draft for criticism to appropriate specialists in industry and universities. The sub-committee in charge, being responsible, makes the final decisions, after which the draft is submitted to the Central Standardisation Bureau for publication as a tentative standard. The tentative standards are open to criticism during a certain time. After the elapse of this period the sub-committee convenes for the final adaptation of the drafts, after which they are released as official standards. As the sub-committees all have the same secretary, a close and efficient cooperation between them is ensured.

6. SPECIAL FEATURES OF THE WORK

The intimate cooperation in the sub-committee on general methods resulted in a common understanding of some special features of its work, which, being of a fundamental nature, we shall examine systematically in some detail.

The success of cooperation is to a considerable extent affected by the development of a communis opinio and of a suitable common language. Development is tentative and slow at first until a certain stage is reached from where on it becomes precipitous. The following anecdote is typical for this progress. One of our 3d editions, causing us some trouble to come to a common opinion was shelved until the procedure should have been checked by experimental work in our laboratories. When after some time this additional work had been completed the draft was again discussed in the committee. On that occasion one of the members protested to the secretary asking him how it could be possible that a draft, which obviously had been composed by a third party apparently not trained in such work, had been presented without correction.

In fact it was our own draft, but since it had been issued our style had developed so rapidly that even this 3d edition had become completely obsolete in its presentation. The rate of development gradually quieted down and at present only minor adjustments have to be made after the 2d draft has been agreed upon. It is an experience of the utmost importance that as a result of this work an understanding has been created, a definite feeling on what the criteria for a satisfactory formulation of an analytical procedure ought to be. As soon as this phase in the development was reached, we felt that it was imperative to consolidate this experience in a separate standard. A special committee has set itself to work on this task, starting on the basis of the experience gained in our committee.

Several of the conclusions incorporated in our definitive approach to the subject of standardising analytical procedures have also been attained and applied by the A.S.T.M., the British Standards e.o. and could be adapted to our purpose. We shall briefly describe the major features.

Each method or procedure should be a complete unit. It is not advisable to make an attempt to classify them or to group similar methods beforehand. Each method receives a number and groups of similar methods will be issued preferably in the shape of loose-leaf booklets. This has the advantages that the user can classify the methods in a way which suits him best and that the methods and procedures can be easily renewed.

The *description* of each method should be concise and clear, the title stating as briefly as possible the property or substance to be determined. In technical analyses it will be necessary sometimes to describe the scope of the method, giving information on the purpose and applicability of the method. In most chemical analyses this heading can be omitted.

a. *Principle of the method*

A brief outline of the method, when necessary supplemented by the reaction equation, so that the analyst understands the why and how of the procedure and the difficulties which may arise.

Ions are indicated as Fe^{+2}, Al^{+3}, Cl^{-}; valencies (where necessary) as Fe (II), Sn (IV).

b. *Apparatus*

This heading is included only when a special apparatus is required with reference to a sketch in vertical projection, with a scale to fix the dimensions, and letters referring to the essential parts of the apparatus. The sketch is accompanied by a brief legend, giving the name of the apparatus and the description of its parts.

c. *Reagents*

The reagents used in the procedure, are listed in the following order:

standardised solutions,

indicators,
other reagents.
In each group the order is:
acids,
bases,
salts,
special reagents or substances.

Solutions of the same reagent are listed in the order of decreasing concentrations. Where possible concentrations are given in normality (n). Whenever this is impossible because the equivalent weight is not known, the concentration is given in molarity (m). In all other cases they are given in grams per liter, the exact formula of the dissolved substance being given after the name of the reagent.

For common concentrated reagents the density is also given:

sulphuric acid 36 n (1.84)
hydrochloric acid 12 n (1.19)
ammonia 14 n (0.90)

When a reagent is used in two concentrations and the second is derived by diluting the first, so that x volumes of water have to be added to 1 volume of the concentrated solution, the dilute solution is denoted by writing $(1 + x)$ after the name.

d. *Preparation*

Under this heading are given the preparation of the sample and the quantity to be taken for each determination (v ml or a mg).

e. *Procedure*

Detailed directions for performing the analysis are given in the imperative. Whenever a quantity is essential for the calculations, it is indicated in the text by a letter:

v for volume (in ml)
p for weight (in mg)
t for titer
Subscripts o refer to blanks.
Temperatures are given in degrees centigrade (° C).

Example: Add 50 ml 0.1 n sulphuric acid (titer t_a) and titrate with 0.1 n sodium hydroxyde (v_b ml titer t_b).

f. *Calculation*

The symbols used under the preceding heading are repeated and defined. The results are given in mg, sometimes in % by weight.

The decimal system is used exclusively. We give directions regarding the decimals which have to be calculated.

g. *Notes*

Under this heading we describe interfering substances, sometimes the method of eliminating them, and where necessary the applicability or limitations of the method, and refer to alternative methods.

h. *References*

References are limited to easily accessible literature, which has a direct bearing on the procedure and may be a useful completion of the text.

It would be of the greatest importance to include a paragraph headed precision and accuracy. To be of real value this paragraph should be based on extensive practical data obtained by several laboratories. We hope to be able to furnish these data in due course, but for the moment we consider it premature to insert this paragraph.

The collection of standard methods prepared by the general sub-committee which is ready for publication comprises the following groups:

a. standards for the calibration of volumetric glassware, the control of balance and weight, the preparation of general reagents and indicators and an introduction on general manipulations (weighing, use of pipette, burette and volumetric flask; titration; filtration, washing, drying and calcining precipitates).
b. standardised solutions for volumetric analyses,
c. standardisation of volumetric solutions,
d. common titrations.
The following groups are being prepared:
e. common gravimetric analyses,
f. physical methods (extinctiometry, potentiometric and amperometric titrations etc.),
g. organic elementary analyses,
h. general technical analyses.

7. CONSEQUENCES OF THE INITIATIVE

The standardisation of analytical processes moreover led to other consequences. The standardisation of symbols is one of them. This has since many years been subject to international activity and has led to generally accepted rules. Moreover the use of uniform abbreviations, symbols, drawing and terms is imperative. Standardisation of laboratory glassware and common apparatus however has practically not been attempted up till now and is of the greatest importance to all concerned. There are already available standards for thermometers, viscosimeters, manometers, sieves, flowmeters, pipettes, burettes, Nessler cylinders, graduated measuring cylinders (A.S.T.M., British Standards). International standardisation would be of great importance. This should include all normal types of laboratory glassware such as beakers, flasks and coolers as well. The same applies to specifications for reagents and indicators, to concentrations of reagent solutions, rules for making drawings of apparatus, nomenclature of manipulations, methods and procedures, classification of publications. A separate standardisation committee has started work on concepts of exactness, accuracy and precision, reproducibility and repeatability of procedures. In the end the standardisation of such items should be extended supranationally. Close cooperation with users and producers with a view on the world-wide acceptance of procedure and apparatus is imperative.

The authors' experience in the various standardisation committees as well as in their laboratories justify their conviction that the work which is being done by these committees, exceeds by far the direct aim of providing our industrial laboratories with recommendable analytical methods and procedures. The great care bestowed on choosing and elaborating and editing the methods and procedures, cannot fail to have a general beneficial effect on the care with which the analyses will be carried out and on the general appearance of laboratory reports, as could already be experienced in our own laboratories. Moreover the availability of reliable and carefully worded methods and procedures proves to be of great help *raising the level of our analyses* and *in training analysts*, improving the style in which they perform their work. Discrepancies between the results from different laboratories will become less disconcerting. Many controversies caused by differences in performing analyses of commercial products will be prevented and specifications of such products will be more reasonable when they are based on mutually accepted methods of analysis.

There is one point we want to stress. It should be borne in the minds of those concerned with standardisation never to be in the way of natural development. Therefore standardisations should always be restricted to methods and procedures which have found wide application and justified recognition. Moreover the organisation must provide for the possibility of speedily making corrections in an accepted method, or of exchanging a method for a better one. For this reason the organisation of the committees should be of a sufficiently permanent character, the more so as there are two distinct programs, one emergency program, guided by the urgency to present, in a comparatively short time, a series of acceptable tentative standards for general procedures, and a long range program, which, while extending the field of activities, aims at perfecting the methods and including special methods.

We sincerely hope that the fine cooperative spirit which characterizes the joint efforts of the organisations represented in the working committees of the CIMO may contribute to the realization af a world wide cooperation on the same principles.

STANDARD METHOD B III, 8

STANDARDISATION OF TITAN (III)-CHLORIDE

1. *Principle*

Fe (III) is reduced by titan (III)-chloride:

$$Fe^{+3} + Ti^{+3} \longrightarrow Fe^{+2} + Ti^{+4}$$

with thiocyanate ion as indicator.

When Fe (III) has been completely reduced, the red solution turns colourless

2. *Reagents*

Titan (III)-chloride approximately 0.01 n (0.025 n). Avoid the liquid coming in contact with rubber and keep the solution in an inert atmosphere.

Fe (III)-chloride; 4 grams of Fe (III)-chloride ($FeCl_3.6\,H_2O$) and 400 ml hydrochloric acid 12 n (1.19) diluted with water to 1 l. This solution is standardised iodimetrically (standard method B IV, Fe 4) or oxidimetrically (standard method B IV, Fe 1 or 2).

Ammoniumthiocyanate 1 n.

Hydrochloric acid 12 n(1.19).

3. *Procedure*

Transfer with a pipette 25 ml of the Fe (III)-chloride solution to a conical flask and dilute with water to 200 ml. Add 12 ml of the ammoniumthiocyanate solution and titrate with titan (III)-chloride (v ml).

4. *Calculation*

The titre (t_1) of titan (III)-chloride is:

$$t_1 = \frac{20\,t_2}{v}, \text{ in which}$$

t_2 = titre of the Fe (III)-chloride solution;
v = ml of Ti (III)-chloride titrated.

Give the result to the 4th decimal.

5. *Remarks*

a. Titan (III)-chloride is very sensitive to oxidation. Therefore it is advisable to standardise the solution before each determination or series of determinations. For the same reason the determination will become more accurate if the air is dispelled from the flask by carbondioxide.

b. Towards the end of the titration the rate of reaction decreases, so that the titration has to be performed more slowly.

It is not possible to accelerate the titration by raising the temperature because then a reaction of thiocyanate with water will produce hydrogen sulphide which reduces Fe (III), so that the titres will be high. This also occurs when the solution is not immediately titrated.

c. By adding an insufficient amount of indicator the titre found will be low. The minimum quantity of indicator is 5 ml.

SUMMARY

After a general introduction on the development of analytical chemistry and the need for concise methods and procedures not only for testing materials but also for general analyses, the authors describe the present situation in the field of standardisation and the development of an organisation dealing with the standardisation of analytical procedures. The principles underlying this work, its special features and major achievements are dealt with in some detail. Rules for unification in the description of a procedure are given and the necessity of standardising chemical glassware and commonly used apparatus is stressed.

RÉSUMÉ

Le présent mémoire donne quelques remarques sur le développement de l'analyse chimique et l'importance de la normalisation de méthodes analytiques, non seulement pour l'essai des matériaux, mais aussi pour l'analyse générale. La situation actuelle de la normalisation de méthodes analytiques et des groupements qui s'en occupent est discutée, ainsi que les principes fondamentaux qui s'appliquent à ce problème spécial. La normalisation de méthodes analytiques est inséparable de celle des appareils et de la verrerie de laboratoire. Quelques aspects spéciaux sont mentionnés.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer allgemeinen Einleitung über die Entwicklung der analytischen Chemie und über das Bedürfnis an genauen Methoden und Verfahren nicht nur zur Materialuntersuchung, sondern auch für allgemeine Analysen, beschreiben die Verfasser die augenblickliche Lage auf dem Gebiet der Standardisierung und die Entwicklung einer Organisation, die sich mit der Standardisierung analytischer Verfahren befasst. Die Prinzipien, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, die besonderen Charakteristiken dieser Arbeit und ihre Hauptergebnisse werden etwas detailliert behandelt. Regeln zur Vereinheitlichung bei der Beschreibung eines Verfahrens werden angegeben und die Notwendigkeit, chemische Glasgeräte und allgemein benutzte Apparate zu standardisieren, wird betont.

Received March 24th, 1948

DISCUSSION

In the discussions it was stressed that the procedure of standardisation should never be allowed to interfere with the incentive to develop new methods. The authors claim that the organisation of preparing and publishing the normalised methods amply provide for a quick readjustment. We have to see this work of standardising analytical procedures as the most economic way of conserving and presenting the work of our predecessors.

It was emphasized that there is a definite need for research on the accuracy and sensitivity of analytical methods in general, our knowledge of the lower limit of applicability of a method and the effect of variations in procedure being very unsatisfactory.

It was pointed out that the lower limit of spot tests and many other semi-micro procedures are already available. In Mr ROMAN's laboratory (Petrochemicals, Manchester) the lower limits for all methods being developed at present are determined and will be published in due course.

It was also stressed that a normalisation of the way in which concentrations are given will be of much aid to prevent misinterpretation.

Further the desirability was expressed of giving theoretical information on the procedures as to the why and how. When a certain reagent has to be added at a definite moment, obviously with a definite purpose, the reason should be explained.

STANDARDISATION AND CODIFICATION OF ANALYTICAL METHODS

by

R. J. FORBES

Laboratory of the N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Royal Dutch Shell group), Amsterdam (Netherlands)

STANDARDISATION

Every year hundreds of methods are issued in periodicals and books by official bodies and private scientists. The need of standardising such methods is now widely recognised for all routine testing methods. This work is achieved through the official standardisation bodies. By cooperative tests the methods are sorted out and redrafted into the official versions. In this respect international cooperation is already well on its way. The only point that remains to be solved is the wrong policy of clinging to local methods instead of trying to cooperate in improving a much more widely accepted method. In general for instance A.S.T.M. (I.S.O.) methods are carefully tested before publication. If one objects to such methods no local methods should be pushed before ample data have been submitted to the A.S.T.M. (I.S.O.) for consideration. Only thus will real international standardisation be achieved. An impression of the associations engaged in this work can be gained from "A survey of the Present Organisation of Standardisation National and International" (London 1936).

As far as research methods are concerned it is often doubtful whether they should be standardised at all internationally. They are often developed to suit a particular problem and may not be of international or even national value. They may be of such importance to a group of scientists or to a local official body that a real need for standardisation arises.

CODIFICATION

Now whether a method be standardised or not it gradually becomes imperative to cast them into some proper format. Such a general format for all analytical methods is already sponsored by the American Society for Testing Materials and the Institute of Petroleum. The Dutch Standards Institution is considering the possibility of introducing such a format for its analytical methods. The use of a format entails the following advantages:

1. A properly written and well-arranged method will contain ***all the data*** necessary for the analyst. The methods published in literature very often lack important details, such as precision data or details of the procedure which are so familiar to the author that he omits them from his method. When the author has to draft his method according to a well-arranged format and has to judge while drafting whether his data are sufficient for all the sections that a method should logically contain the lack of proper data will be easily avoided.

2. A method written in standard format can easily be read and compared with other methods written in the same format. At present comparison of methods is often impeded by the furtive and indifferent way in which they are drafted.

3. A method in standard format can easily be adopted by any standardisation body and certainly stimulates international standardisation.

DRAFTING A METHOD

The format of each well-written method will contain certain basic sections. Though the adoption of some international format like that of the ASTM is laudable, it is not absolutely necessary. This means that the sequence of the sections is not tied down by hard and fast rules. Any sequence of sections may be adopted but certain basic sections should never lack in an analytical method.

A. The *title* of the method should be short and the use of proper names should be avoided. It is best to express in the title the purpose of the method as well as the product it is used for, *e.g.*, "Determination of chlorine in water" and any special name.

B. It is imperative that a method should *start with a section* that gives: (a)the products to which the method is applicable; (b) the range of the method; (c) compounds, elements or circumstances that prevent the application of the method. Such a section is not only meant for the analyst but also for anybody who looks up the method for information. If the method is one of a group of similar methods, this section which the ASTM calls "Scope" should contain references to them in order to make the analyst aware of other possibilities.

C. When special uncommon *scientific terms or symbols* are used in the method these should be explained separately.

D. The Scope should be followed by a section explaining the *scientific principles* on which the method is based. Such a summary can be illustrated by a chemical equation or any other means of explaining its essential features.

E. The *apparatus* needed for the test except of course common laboratory apparatus should be listed in a special section. In every case illustration of the method by a figure or photograph showing the general set-up of the apparatus must be considered. It is not always necessary to give a manufacturing drawing of the apparatus, but such a drawing is imperative in the case of standard methods and special attention should then be given to the tolerances of the apparatus. In the case of arbitrary methods this essential point is often overlooked. If a patented apparatus is used the name and address of the supplier should be given.

F. A section should certainly be devoted to the listing of the necessary *reagents, solvents and chemicals.* In each case the normality or concentration (in grams per liter) should be given. When drafting a method care should be taken not to introduce uncommon normalities or concentrations if they can in any way be avoided. Only in the case of very special reagents shall the preparation be given. Sometimes reference standards should be listed in this section.

G. A special section should be devoted to the *sample.* All instructions on handling, storage and preparation of samples should be given here in sofar as they deviate from the general methods of sampling, etc. It is recommended to mention the minimum amount of sample necessary for the proper execution of the test, *e.g.*, at least three times the amount required for the procedure, so that repeated tests can be made. Only too often the amount of sample submitted is short of this figure.

H. In certain cases a special section shall be devoted to the *assembling,* adjustment, cleaning and standardisation *of the apparatus.*

J. The *procedure* should contain all the details necessary for carrying out the test including operations to obtain correction data. It is advisable to write this whole section in the imperative mood.

K. A special section shall be devoted to the instructions on *reporting and calculation.* Calculation should give the full formula and if necessary tables which will speed up calculation. The instructions on reporting should contain details on the number of decimals or units to be reported as well on the way to refer to the method used in obtaining this result. No results should be reported without quoting the method employed.

L. No method should be published without a section giving the *precision* data, if possible figures on reproducibility and repeatability should be tabulated against the range of results for which they hold good. If possible these data should be obtained by proper statistical treatment of the original research figures. A method without precision data looses most of its value. This is well recognised by both the ASTM and the IP who give due attention to precision data in their methods. The Dutch Standards Institution is at present discussing a new proposal to attain closer definitions of the precision, accuracy, repeatability and reproducibility so as to improve the value of these data as given in standard methods. Proposals on this matter will be sent to the I.S.O. for international standardisation.

M. A section giving basic *literature references* to the method will be beneficial to the proper use of the method.

N. Usually little attention is given to the *safety aspect* of analytical methods. This can be easily corrected if an appropriate note is inserted after the relevant passage of the method and printed in distinct type. In general the safety factor *e.g.*, handling of large portions of inflammable material, etc. should be more carefully taken into account when drafting methode.

SUMMARY

1. The necessity of standardising an analytical method nationally or internationally depends on the nature of the method. Research methods will hardly be suitable for standardisation, but *routine methods* especially those of an empirical nature (not general chemical and physical methods) *demand international agreement.*

2. If analytical methods are published they should be printed in a *standard format* to facilitate comparison and standardisation and as a safeguard against the lack of details important to the execution of the method.

RÉSUMÉ

La nécessité de normaliser une méthode analytique dans le domaine national et international dépend de la nature de cette méthode. Les méthodes de recherche ne s'adaptent pas à la normalisation, tandis que les méthodes de routine, particulièrement celles ayant un caractère empirique (non pas les méthodes générales de chimie et de physique), exigent un accord international.

Si les méthodes analytiques sont publiées, il faudrait les imprimer sur un format "standard" pour faciliter la comparaison et la normalisation des méthodes, afin d'empêcher l'omission de détails importants à l'exécution de la méthode.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Notwendigkeit, um eine analytische Methode national oder international zu standardisieren, hängt von der Art der Methode ab. Forschungsmethoden werden kaum für Standardisierung geeignet sein, aber *Routinemethoden*, besonders Methoden von empirischer Art (nicht allgemeine chemische und physikalische Methoden) *erfordern internationale Übereinstimmung.*

Wenn analytische Methoden veröffentlicht werden, sollten sie in einer *Standardfassung* gedruckt werden, um die Vergleichung und Standardisierung zu erleichtern, und als Garantie gegen das Fehlen von Details, die für die Ausführung der Methode von Bedeutung sind.

Received March 24th, 1948

THE TASK OF THE ANALYTICAL CHEMIST IN INDUSTRY

by

P. N. DEGENS Jr

Laboratory of the N.V. Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Royal Dutch Shell group), Amsterdam (Netherlands)

Generally speaking, the task of the analytical chemist is to supply information on the nature and the composition of all sorts of substances that form part of natural or synthetic products. This is a many-sided task, extending over a wide field, as will be evident from the following examples.

The causes of many fatal poisonings have been found in the analytical laboratory. The high mortality among cattle in Australia and New Zealand could be explained owing to the fact that analytical workers with their modern equipment were able to establish the insufficiency of the amount of the so-called "trace elements" or oligopleronts, such as copper, cobalt, molybdenum, etc., which are essential to their food. Indeed, the modern theory of foodstuffs owes its rapid development also to the fact that it is now possible to determine more efficiently the composition of foodstuffs and to control it.

In industry a considerable part of laboratory work also consists of analytical determinations. A chemist, with or without University training, employed in a small plant, will have to deal not only with the development of new processes and the production control with the analytical work involved, but also with control of the base materials purchased and the products manufactured. In this case the chemist will often consider the analytical work as a task of secondary importance, to which, as a rule, he cannot devote enough attention.

In a large laboratory the nature of the analytical work is essentially the same as that in a progressive small plant, but in the former the staff is usually large enough for most of the analytical work to be carried out by specially trained people. In the following we shall explain the task and the place of the analytical chemist in a large laboratory.

In contrast with the invention and development of new processes, work on a semi-technical and technical scale, which is largely creative and may have tangible results, the analytical work has a more subordinate character. Analytical methods are made use of in research work, process development, and in the control of products. For this work efficient analytical methods should be available, since without them it will often be impossible to carry out an investigation.

In one big chemical research laboratory it was found that about 50% of the experimental work consisted of analytical work. The importance of analytical work, however, is not so obvious, so that the analytical chemist often meets little appreciation and finds little satisfaction in his work. When we speak of analytical chemists here, we do not mean in the first place analysts who only carry out routine analyses according to established directions, but rather those who have an inquisitive mind and want to know the why of the analyses. The analytical chemist, therefore, should not be considered as someone with a limited outlook and a restricted duty. On the contrary, he has to cover in broad outline a wide field, in order to adapt new techniques and findings to application in the analytical field. In most cases the analytical chemist himself can do much to derive more satisfaction from his work:

a. by keeping in close touch with colleagues in the research departments and in the plant in order to get acquainted with the essentials of their work, to discuss analytical problems (the why, what and how!) and endeavour to solve them together. Then both parties feel that they need each other and are working as a team.

Contact with the sales department is also of importance, to come to the correct specification analyses.

b. By keeping in touch with analytical chemists in other concerns and laboratories, to exchange experience, especially in the field of routine analyses.

c. By not losing sight of the economical side of the analytical work, just as in the evaluation of a production process. The object in view should invariably be to find methods of analysis which combine the desired degree of accuracy with rapidity and simplicity. Especially in the case of statistical investigations, when numerous samples have to be analysed in series, a certain reduction in time of analysis by using a simpler method or apparatus may mean a considerable saving of labour.

d. By keeping abreast, chiefly by means of the literature, of modern developments in the analytical field, not neglecting practical research work. This is necessary to keep fresh, but it should not impair the service and the advice given by the analytical chemist. It is not always easy to choose the correct middle course.

The analytical work in a large laboratory may be divided as follows:

1. Testing of materials and operating control analyses.
2. Analyses required for research work.
3. Standardisation of analytical methods.
4. Analytical research work.

All this work might be centralised in one analytical department, but in a fair-sized laboratory decentralisation is preferable. It goes without saying, however, that there should remain some central department, whose members have an overall knowledge of the analytical work, see to it that this work is done as efficiently as possible, give advice as to where and when existing methods are to be applied and test and develop new methods. This "analytical centre" is the source of analytical information for the whole staff.

The decentralisation of the analytical work relates chiefly to the analyses carried out in connection with the research work and to the operating control analyses. These analyses, which as a rule are routine analyses, can best be carried out in the research or manufacturing departments themselves, because not only are the results sooner known and the analyses restricted to the necessary minimum, but also the research worker and the plant engineer know the history and the properties of the products better than the analytical department which has so far had nothing to do with them. The latter is usually requested to "determine this or that in a sample", without any further explanation, and if unexpected analytical results are found, there is a tendency to attribute the "error" to the analytical department and not to the research worker or the sampler in the plant. This is obviated by having daily routine analyses carried out by trained analysts in the research and manufacturing departments themselves, close contact being maintained with the central analytical department.

This department should solve the problems that are encountered, introduce simplifications and indicate new methods. If the research and manufacturing departments were allowed to look after these matters themselves, there would be a chance that only the old and current methods mentioned in analytical manuals were used, without other possibilities being considered. In the literature elegant, less well-known methods are frequently mentioned, which in special cases would be much more useful as routine methods. It also often appears that, owing to a certain conservatism, new methods receive due attention only 5 or 10 years later than they deserved.

The importance of consulting the literature is not yet sufficiently realised, so that all too often superfluous work is done. Again, in many chemical and especially in agricultural articles the methods of analysis used in the investigations are not stated. This makes comparison of the results of different workers in the same field practically impossible, because the various methods for the determination of the same magnitude not always give the same and equally accurate and reliable results. It cannot be sufficiently stressed that authors of articles on investigations should always state the methods of analysis used (with the source from which they were taken) and not just to give the results, (which, of course, should also be as complete as possible).

The following examples are intended to demonstrate the usefulness of analytical specialists in a large laboratory.

In most analyses the sample has first to be given such a form that determination of the magnitude required is possible (*e.g.*, by rendering it soluble) and then follows the determination proper. In many cases this preparation presents more difficulties than the determination itself. In the determination of cobalt impurities in a specially manufactured organic product, for example, "destruction" was possible by the Carius method and the cobalt could then be determined colorimetrically. Destruction by the Carius method, however, does not lend itself to series analysis and was, therefore, effected with mineral acids in a Kjeldahl flask, which already was a simplification. A further investigation showed that the cobalt compound could be dissolved at once with bromine and acetic anhydride and that the cobalt could thus be determined. Whereas first such a cobalt determination took several hours, when the latter method was used the result was known within an hour.

The vanadium determination by titration of pentavalent vanadium with ferrous sulphate, which is not interfered with by ferric iron, was published as far back as 1925, but until 1940 the much more difficult, cumbersome and time-consuming determination of tetravalent vanadium with potassium permanganate, after removal of the iron, was generally recommended in manuals. Even a large metallurgical concern abroad had not heard of the former method ten years after it had been published, owing to insufficient analytical information.

It is striking that not only are there a variety of methods for the determination of the same magnitude, but also many different procedure for the same method are described. This often makes it difficult to select a method and the most efficient procedure, especially for non-analytical chemists. In many countries, therefore, years ago a start was made with the standardisation of the methods used in the various branches of chemistry, which means a considerable improvement. Efficient standardisation of methods requires a tremendous amount of work and should therefore be done with discretion. Yet such standardised methods should be viewed with some criticism and not be applied automatically. This will appear from the following example.

The carbon content of steel is determined according to the ASTM combustion method (E 30–45), the carbonic acid formed being either weighed or titrated. For carbon contents above 0.1 % this is a useful method, the reproducibility of which is satisfactory for practical purposes. For the latest stainless alloy steels, which contain less than 0.08 % of carbon, however, this ASTM method is not sufficiently accurate and another method will have to be devised.

Constant criticism, of course, is also required with respect to analytical methods given to routine analysts. Each substance that has to be analysed presents its own difficulties and should be considered separately, even though it belongs to the type for which the analytical method has been evolved. This is often overlooked by non-analytical chemists and consequently various matters are passed over too easily, especially in the evaluation of analytical results with respect to accuracy, reproducibility, etc.

That it is necessary for the analytical chemist to carry out analytical research work in the laboratory has already been pointed out. This research work should of course aim at direct applicability in the plant. Fundamental analytical research of no direct usefulness for process development and semi-technical work will in many cases have to be left to senior undergraduates and assistants in the

Universities. However, it may be useful to develop automatic analytical equipment to be used in the works laboratory.

Finally, the question arises whether chemical analysis according to the so-called classical method will be superseded by the modern physical methods, for which special and often expensive equipment is required. Although it is difficult to predict anything, it may safely be said that the former procedure will remain indispensable, even if it were only to check the "model substances" required for the testing of physical methods.

The present outlook is that the modern physical methods will be applied especially where the "classical" methods fail. For large series of daily control analysis the classical methods will be superseded by modern physical methods, in view of the great amount of labour that in many cases may be saved.

SUMMARY

The duties of analytical chemists extend over a wide field, covering many branches of science, and in industry, too, a considerable part of the work consists of analytical determinations. The analytical chemist himself can do much to derive more satisfaction from his more or less subservient task and at the same time to meet more appreciation of his work.

Analytical work in a large laboratory consists of: testing of materials and operating control analyses, analyses required for research work, standardisation of analytical methods and analytical research. Decentralisation of this work is often recommendable, especially as regards daily control analyses. However, there should be a central department which is thoroughly acquainted with all the analytical work in the whole laboratory, which sees to it that this work is done as efficiently as possible, which gives advice as to when and where existing methods are to be applied and which tests and developes new methods. Such an "analytical centre" is the source of analytical information for the whole staff.

The large number of methods for the determination of the same magnitude and the many variations in procedure for one and the same method sometimes call for standardisation, to facilitate comparison of the results of various investigators.

The analytical chemists in a laboratory should also be enabled to carry out analytical research work, so as to retain the necessary freshness and keep abreast of modern developments in their field.

RÉSUMÉ

Les devoirs des chimistes analystes s'étendent à un domaine très vaste, incorporant de nombreuses branches de la science; dans l'industrie aussi une partie considérable du travail consiste en déterminations analytiques. Le chimiste analyste lui-même peut parvenir par lui-même à retirer une bien plus grande satisfaction de la tâche plus ou moins subordonnée qui lui incombe et en même temps à faire apprécier davantage son travail.

Le travail analytique dans un grand laboratoire consiste en: examen du matériel et analyses de contrôle de la production, analyses nécessaires pour le travail de recherches; normalisation des méthodes analytiques et de recherches analytiques.

La décentralisation de ce travail est souvent recommandable, surtout en ce qui concerne les analyses de contrôle de production quotidiennes. Il faudrait néanmoins établir un département central qui aurait une connaissance approfondie de tout le travail analytique effectué dans tous les laboratoires. Ce centre devrait veiller à ce que le travail soit fait d'une manière aussi efficace que possible, indiquer où et quand les méthodes existantes doivent être appliquées; il devrait essayer et mettre au point des méthodes nouvelles.

Un tel "centre analytique" serait la source de renseignements pour tous les employés. Le grand nombre de méthodes pour la détermination du même ordre de grandeur et les nombreuses variétés de procédés pour la même méthode exigent parfois la normalisation pour faciliter la comparaison des résultats obtenus par diverses investigations. Les chimistes analystes travaillant dans un laboratoire analytique devraient aussi être capables d'exécuter le travail de recherche analytique dans le but de maintenir l'actualité de leurs connaissances et de se tenir au courant du développement moderne dans leur domaine.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufgaben der analytischen Chemiker erstrecken sich über ein weites Gebiet und schliessen viele Zweige der Wissenschaft ein; und auch in der Industrie besteht ein beträchtlicher Teil der Arbeit aus analytischen Bestimmungen. Der analytische Chemiker kann selbst viel tun, um mehr Befriedigung aus seiner mehr oder weniger dienenden Aufgabe zu erlangen und gleichzeitig mehr Anerkennung für seine Arbeit zu erhalten.

Die analytische Arbeit in einem grossen Laboratorium besteht aus: Materialuntersuchung und Durchführung von Kontrollanalysen; Analysen für Forschungsarbeit; Standardisierung analytischer Methoden und analytische Forschung. Dezentralisierung dieser Arbeit ist oft empfehlenswert, vor allem bei den täglich vorkommenden Kontrollanalysen. Es sollte jedoch eine Zentralabteilung vorhanden sein, die über die gesamte analytische Arbeit im ganzen Laboratorium gründlich informiert ist, darauf sieht, dass diese Arbeit so effektiv wie nur möglich getan wird, Rat gibt, wann und wo bestehende Methoden angewandt werden sollen, und neue Methoden untersucht und entwickelt. Ein derartiges "analytisches Zentrum" ist die Quelle analytischer Information für den gesamten Stab.

Die grosse Anzahl von Methoden für die Bestimmung derselben Grösse und die vielen Variationen des Verfahrens für ein und dieselbe Methode machen manchmal Standardisierung sehr wünschenswert, um einen Vergleich der Ergebnisse verschiedener Forscher zu erleichtern.

Die analytischen Chemiker in einem Laboratorium sollten auch die Möglichkeit erhalten analytische Forschungsarbeit zu verrichten, um dadurch die nötige Frische zu behalten und über die moderne Entwicklung auf ihrem Gebiet auf dem Laufenden zu bleiben.

Received March 24th, 1948

RATIONALISING ANALYSIS

by

J. BOEKE

N.V. Electrofact, Amsterdam (Netherlands)

Chemical analysis, one of the oldest forms of chemistry, was originally the trade of the goldsmith, a highly skilled craftsman, and in spite of its respectable age, it is still the manipulation of an expert. During the past decades we have indeed seen instruments for automatic analysis appearing in industry, *e.g.*, for combustion control, but their acquirement is mainly the privilege of larger chemical plants.

The analytical laboratory contains a number of instruments and auxiliaries: microscope, analytical balance, spectrograph, polarimeter, distillation columns, extraction apparatus, etc., but these instruments are mainly constructed to enable the scientist to determine definite chemical or physical properties of the object rather than to shorten his time of analysis.

As the quick expansion of the chemical industry also requires a vast extension of the number and type of chemical analyses, these can only be accomplished with the standard methods by increasing the number of analysts. However here we encounter a natural limit: the number of analysts can not be extended indefinitely at will.

There are only two ways for a satisfactory solution:

a. a greater output per man-hour of the scientist by giving him instruments which, though requiring expert handling can give him the required data on special analysis in a shorter time and

b. Adding working hours of unskilled hands by supplying them with reliably working automatic apparatuses, that with routine analysis yield the same reliable results as the expert.

Both solutions are dependent on the aid of instrument designers and manufacturers, and result in an automatisation of chemical analysis.

The apparatuses may serve this dual purpose. A clear example of this is the photo-electric absorption spectrophotometer, often abbreviated to electric colorimeter. This instrument enables a skilful chemist to find within a rather short time a solution for a difficult analytical problem as *e.g.*, the quantitative determination of traces of organic compounds. But also the chemical engineer who has to check continually the purity of materials for an industrial chemical process can now design a means of control in which the unskilled factory hand can do this analysis with a satisfactory degree of accuracy and reliability by using the same electric colorimeter.

This example also shows that it is the chemical analyst who has to procure the accurate instructions according to which the apparatus is to be used. He will also have to look after the exact performance of these instructions and the periodical checking of the instrument. He must be instrument-minded to a great extent in order to avoid that the irrational apparatus in uncritical hands should give a deceiving and apparently reassuring accuracy, which may be far more disastrous for the relevant production process than the plain failing of any ordinary control. In the latter case the management remains always watchful on a right course of the process, while the presence of an apparatus for control makes this watchfulness relax.

However, the chemist often is not instrument-minded. Most graduated chemists have an inexplicable suspicion of automatic apparatus especially if it embodies modern electronic techniques. In their opinion the manufacturer, that sold them the apparatus for much money, should consequently see to it that it can do all they demand from it. Hereby they entirely lose sight of the fact that the dumb instrument is only an auxiliary means, that ought to be used with control under circumstances which enable a reliable functioning. *Not one* designer of an apparatus can foresee *all* the circumstances under which his product has to function, and an appeal to benevolent understanding on the part of the user does not seem irrational to me.

We once more revert to the photoelectric colorimeter: in America an instrument which meets the most severe theoretical requirements, and nevertheless remains compact and simple to handle was successfully designed. But although it is simple to handle one never should lose sight of the fact that this handling should be done with ample care, or the instrument will lose its accuracy quickly. It has an optical system: which may be simple to clean — yet it has to be cleaned! It works with a sensitive galvanometer. Although this is of a rugged construction, shocks always influence its accuracy. It is mounted in a closed cabinet, but still one has to prevent the penetration of dust or the condensation of water vapor on the inside due to sudden drops in outside temperature.

Though the apparatus is a slave, shaped to serve mankind, it should be treated with respect for the capacities as a slave and be used under those circumstances that give it the best opportunities to render good service.

Therefore understanding and interest for the construction of the apparatus is necessary.

Analytical chemistry is so many-sided that so far automatic apparatuses were made only for a few analytical techniques, and these are often so expensive that a small laboratory cannot charge its budget with the acquisition. The spectroquantometer, a direct recording quantitative spectrometer for the analysis of twelve or more metals at the same time; the mass spectrometer achieves the complete analysis of vapor mixtures of organic compounds (which otherwise are extremely difficult to separate in a reasonably short time) with an accuracy of about one percent, and the recording infrared spectrophotometer which does the same thing in an other way, can all be purchased by the biggest laboratories only for the time being. But to what extent can the analytical chemist with a feeling for instrumentation help hemself already; if he tries? Especially as it is urgently necessary for him to try, because he has to multiply the efficiency of his working hours in order to comply with the growing demands on his service. Working hours have to be saved. Even an unskilled adult laboratory assistent in the Netherlands costs his firm at least about *f* 3.— per hour, social charges, normal use of materials and space charges included. The cost per hour of a graduated chemist easily reaches the double amount (not so much because of higher salaries, but especially by higher charges of equipment and space). So it is clear how soon it is warranted to spend money on the automatising of analysis so that this can be done by a simple assistent, but especially if man-hours are saved in general.

An example: if an analytical balance with damped movement and a direct reading scale for the last three decimals is used for weighings, accurately to within 0.2 milligrams, at least 75 % of the time, required for weighing with a free swinging balance of the conservative type can be saved. Even if the routine weighings are done by a simple laboratory hand, for only fifteen minutes a day, it will be warranted to spend *f* 500.— more on a modern direct reading balance!

For the analytical chemist with inclination towards instrumentation and automatising there are a few general indications. They are not new, nor do they pretend to be complete. They are only formulated here because they are often forgotten by the technical enthusiast.

1. *Excess accuracy is to be avoided.* In a general way of speaking the last decimal costs ten times as much (especially in the form of time) as the preceding one. By applying intelligent statistics to the data obtained, a less accurate but more simple and efficient method of analysis is often sufficient (*e.g.*, a titrimetric determination instead of a gravimetric one).

Also the application of statistics can be automatised by the use of graph paper or special slide rules, as is often described in recent literature.

2. *Do not be afraid to buy an expensive instrument if it can speed up routine determinations*, provided it is of a reliable make, requires simple handling and is easy to check or to verify. A direct reading apparatus is to be preferred to an apparatus with a null-method. Though the accuracy of a direct reading instrument is seldom better than 1 % of the full scale, and often about 3 %, while null methods can easily be about ten times better, the time for one reading with the null-method is mostly much more than 10 × the time required for directly reading a scale!

In *routine* control of temperature, composition of a gas mixture, pressure, vacuum etc. in the laboratory, it is soon worth replacing even direct reading by *recording* with the kind of recorders used in plant instrumentation.

3. *One has to know the instrument and its use*, and to give a complete set of direc-

tions to the operator. A factory manual should not be skimmed, but thoroughly studied and understood, before the instrument is tried out. Often it is the first hour with a new apparatus, in which the wrong knob is turned, an internal adjustment is unintentionally spoiled or even damage is done to parts that should remain untouched, that is decisive for a bad understanding between user and instrument, and as the dumb instrument cannot prove its value, it is soon discarded, a desillusion to the scientist who tentatively tried modern apparatus.

The treatment of the object to be analysed should be described in details. The difficulty with automatic apparatuses is that they nearly always produce a "number", but the real value of this number completely depends on the care with which the directions are followed.

It is especially important to avoid mistakes due to subjective judgement. As *e.g.*, more than 6% of the population is more or less colour-blind (often without knowing it) photo-electric colorimeters and electrometric p_H-meters are to be preferred to methods using the visual matching of colours.

Of course it is unwise to use automatic apparatuses which require more time for preparation of the object, than manual methods of the same accuracy.

The polarograph *e.g.*, is pre-eminently an analysis robot. However there are few instruments that make such high demands on the craftsmanship of the chemist who wants to draft. the directions for a new analysis which should guarantee accurate and reproducible results.

4. It is very useful to design your own instrumentation, but *only* if no commercial apparatus is obtainable for the same purpose. It often seems that you could do the job much cheaper with some inexpensive parts, but if you should fully account, according to bookkeeping methods of cost calculations, the time spent on the designing, assembling and gauging, you would often find to have spent enormous amounts!

e.g.: a good instrument maker with proper equipment can surely convert a standard analytical balance into one with damped movement and direct reading, thereby spending little money on parts.

He may however require about a month's work including drawing, experimenting and adjusting. As his total costs per working-hour will be about *f* 5.— this simple self-assemblied apparatus means an additional expenditure of about *f* 1000.—!

Especially "inventors time" is expensive. Even a talented technical-minded chemist may not hope to find a useful solution to a measurement-problem sooner than a manufacturer in this special field. And the manufacturer will mostly be able to spread these costs of research over a *number* of apparatuses, which will make a great difference!

It is often justified to build up a construction for routine-analyses with commercial instruments as parts, although these may have to be altered in such a way that they are unfit for "normal" use. A recording millivoltmeter, a photo-electric relay, an analytical balance, a commercial radio-set (for the determination of dielectric properties), all more or less expensive, can often be used in labour-saving devices in a rather simple way.

SUMMARY

We can meet the increasing demand for chemical analyses by increasing the productivity per time unit of the scientific analyst, at the same time supplementing untrained people for routine analyses. Both are only possible when using automatic apparatus. Several points to be considered are mentioned.

RÉSUMÉ

La nécessité d'effectuer des analyses chimiques devenant de plus en plus grande, on peut satisfaire le plus facilement à cette exigence en augmentant la production par unité de temps de l'analyste scientifique et en lui adjoignant un personnel n'ayant pas été formé scientifiquement, mais capable d'effectuer les analyses. Ceci ne peut être atteint que grâce à l'application sur une grande échelle d'appareils automatiques. Quelques points dont il convient de tenir compte sous ce rapport ont été discutés.

ZUSAMMENFASSUNG

Dem stark zunehmenden Bedürfnis für chemische Analyse kann am besten entsprochen werden durch die Steigerung der Produktivität des wissenschaftlichen Analytiker pro Zeiteinheit und durch Zufügung von ungeschulten Kräften für die Ausführung der Analysen, welche nur Routine erforderen. Dies ist nur durch intensive Anwendung von automatischen Apparaten zu erreichen. Verschiedene Punkte, welche dabei berücksichtigt werden müssen, werden besprochen.

There is a real need for a manual for the use of modern auxiliaries in the technique of the analytical laboratory.

Literature which might give some help in problems concerning the automatisation of chemical analysis is given in the following list:

GENERAL INFORMATION ABOUT INSTRUMENTATION

H. J. Cooper, *Scientific Instruments*, Hutchinson, London 1946.

E. Griffiths, *Methods of measuring temperature*, Griffin and Co., London, 3rd ed. 1947.

T. J. Rhodes, *Industrial Instruments for measurement and control*, McGraw Hill, New York 1941.

J. Boeke, *Chem. Weekblad*, 42 (1946) 230–237.

R. Fresenius and A. Eichler, *Z. Anal. Chem.*, 123 (1942) 349–358.

R. H. Müller, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 667–754.

R. H. Müller, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, No. 3, p. 29A–30A, adv. section (1946), and regular contributions in the Instrumentation column of *Analytical Chemistry*.

R. H. Munch, *Ind. Eng. Chem.*, 39 No. 5, p. 81A–82A, adv. section (1947); and regular contributions in the Instrumentation column of *Ind. Eng. Chemistry*.

ELECTRIC AND ELECTRONIC EQUIPMENT

R. Langbein and G. Werkmeister, *Elektrische Messgeräte*, Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan 1946.
W. Richter, *Fundamentals of industrial electronic circuits*, McGraw-Hill, New York 1947.
H. C. Roberts, *Mechanical measurements by electrical methods*, Instrument Publ. Co., Pittsburgh 1946.
R. C. Walker, *Electronic equipment and accessories*, Newnes Ltd, London, 2nd ed. 1946.
J. G. Baier, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1946) 152–153.
R. B. Harvey, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1946) 331–332.

STATISTIC CONTROL

Selected techniques of statistical analysis for scientific and industrial research, by the Statistical Research Group, Columbia University, Mc. Graw-Hill, New York 1947.
O. L. Davies, *Statistical methods in research and production*, with special reference to the Chemical Industry, Oliver and Boyd, London 1947.
Th. Hekker, *Chem. Weekblad*, 43 (1947) 253–254.
J. B. Roos, *Chem. en Pharm. Techn.*, 3 (1948) 153–154, 169–170.
W. Van Tongeren, *Chem. Weekblad*, 43 (1947) 134–137.

Received March 6th, 1948

ISOTOPES AS TRACERS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

by

A. H. W. ATEN Jr

Institute for Nuclear Research, Amsterdam (Netherlands)

ISOTOPES

Before we shall give a survey of the use of tracers for different purposes, it seems advisable to summarize the available isotopes and the methods for measuring their concentrations. Isotopes used as tracers come in two different classes: separated stable isotopes (heavy isotopes) and radioactive isotopes.

By far the larger part of all elements are used exclusively as radioactive isotopes when tracers are required. The only exceptions are hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen. Radioactive hydrogen or tritium (H^3 or T) can be obtained from a cyclotron, though not very conveniently. Its determination is quite a difficult matter. Radioactive carbon (C^{14}) has been rare for a long time, but it is now coming into widespread use. Radioactive nitrogen (N^{13}) is not very convenient as a tracer because of its short half-life, and radioactive oxygen is useless for the same reason.

Heavy hydrogen or deuterium — easily the most important of all tracers — is manufactured by electrolysis on a large scale. It may be purchased from the Norsk Hydro as D_2O without restrictions. In the normal material the hydrogen contains 96% deuterium, but D_2O with a higher degree of purity is also available.

Heavy carbon (C^{13}), obtained by the exchange reaction between HCN and CN^--ions[1], is commercially available in America. For most—though not for all—purposes it can be replaced by radioactive carbon, which is more convenient to work with.

Heavy nitrogen (N^{15}), an isotope of exceptional importance in biochemistry, is manufactured on a technical scale and put on the market in U.S.A. by the Kodak Company*. The only method used for its separation is the exchange between NH_3 and NH_4^+ ions[2].

Heavy oxygen (O^{18}, with a smaller quantity of O^{17}) is of lesser interest, because the number of reactions in which oxygen is involved is much smaller. To a certain extent it has been concentrated in U.S.A. and in England by distillation of water[3], but it has never been offered for sale**.

The normal method for the determination of stable isotopes is the use of the mass-spectrometer[4]. A general purpose apparatus of this type does not exist in Holland at the moment, although some have been ordered from America and the construction of others is in progress. A small scale apparatus, which can only be used for deuterium determinations, is just beginning to function in Amsterdam.

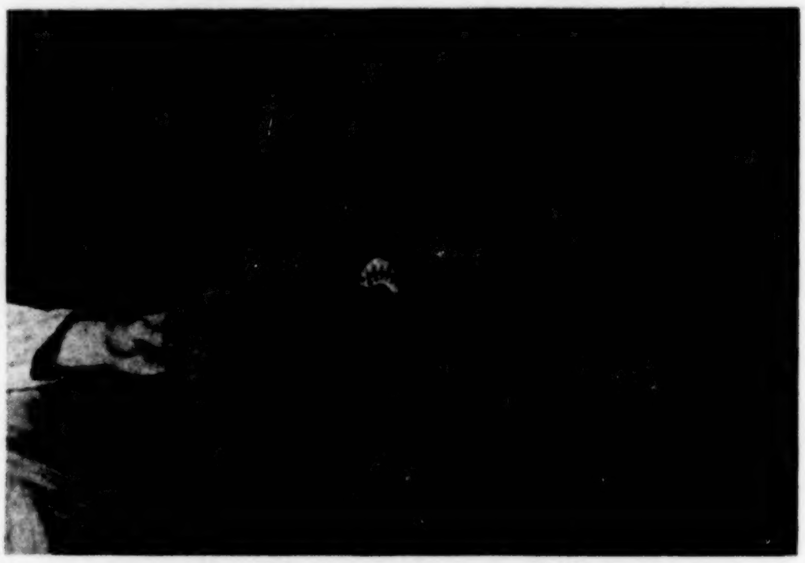
---

* On a smaller scale concentration of N^{15} has also been effected in Germany during the war. In Holland some small samples of a few times enriched N^{15} are supposed to be held in a couple of laboratories.

** A small quantity of water containing heavy oxygen of about 4 times the normal concentration is owned by the author.

Determinations of deuterium and of heavy oxygen can also be made by means of density measurements on water[5]. This method is rather more tedious than the use of the mass-spectrometer and somewhat larger samples are needed. The accuracy is about the same.

Radioactive isotopes — the most important ones are listed in the table, taken from a much longer one by SEABORG[6] — may be obtained from two sources. The Amsterdam cyclotron, which is now being finished, can provide radioactive isotopes of all existing elements, with only a few exceptions, including those mentioned above. The strength of these preparations is not in all cases very high. Of several radioactive species much more strongly active species may be ordered from the American uranium-piles, but rather a long delay is unavoidable in obtaining them.



Counting apparatus for electrons. Sample is put under electron counter (tube like spare one held in hand) inside brass tube with black cap. Brass tube has two windows, lower one allows passage of electrons. (This type of electron counter does not work with electrons of exceptionally low energy.)

Distribution and chemical treatment of these radioactive substances often involves serious danger of overirradiation of personnel and of radioactive pollution of laboratory rooms and equipment. Expert advice is always necessary when strongly radioactive materials are handled.

The radioactivity of samples is measured by means of an "electron-counter" (GEIGER-MÜLLER counter). The normal type* consists of a thin-wall metal tube with a central wire which is kept at a high positive potential (see figure). Radioactive rays (beta particles) entering the metal tube cause discharges, the number of which is registered on an indicator by means of an electric circuit[7]. The background count, which can be kept low by enclosing the counter in lead, must be subtracted from readings. Special care must be taken to ensure that all preparations to be compared occupy exactly the same position relative to the counter.

---

* These counters can be obtained from the N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.

TABLE OF IMPORTANT RADIOACTIVE ISOTOPES

Element with isotopic weight	Half-life
C^{11}	20 min
C^{14}	5100 years
N^{13}	10 min
O^{15}	2 min
Na^{24}	15 hours
P^{32}	14 days
S^{35}	87 days
Cl^{38}	37 min
A^{37}	34 days
K^{42}	12 hours
Fe^{59}	47 days
J^{131}	8 days

Also, if samples of different weight are compared, corrections must be applied for the absorption of the beta particles in the layers of different thickness. Finally — as the strength of all radioactive substances decays with time and as the sensitivity of a counter is not always the same at all times — all measurements belonging to the same experiment should be made by comparison with the same standard preparation, containing the same radioactive isotope.

PRINCIPLE OF THE USE OF TRACERS

Fundamentally most important is the use of tracers to recognize and to measure a certain sample of an element in mixtures with other preparations containing the same element, which have not been marked by addition of this special isotope.

An interesting example is the mechanism of the decomposition of ammonium-nitrate. This process, which has been given a good deal of attention lately, because of the serious accidents it has caused during the last couple of years, was investigated in the following way[8]. The compound $N^{15}H_4N^{14}O_3$ was decomposed slowly and the N_2O obtained was decomposed on a catalyst. The resulting gas consisted of $N^{15}N^{14}$ with only very little N_2^{15}[*]. This proves that each molecule of N_2O was formed from one ammonium ion and one nitrate ion. The other alternative, that all of the nitrogen atoms passed through an intermediate stage in which they were equivalent, was excluded.

---

[*] In the actual experiment the N^{15} was not pure, but this did not affect the result obtained, as appropriate corrections can easily be applied in cases of this kind.

The experiment just mentioned depends on the availability of fairly concentrated preparations of a separated isotope. In many cases a dilute preparation serves equally well however. The hydration of unsaturated compounds — a process of the greatest technical importance — was studied by comparing the rate of hydration of benzene with the rate of exchange of hydrogen atoms against deuterium gas in both benzene and cyclohexane molecules. The exchange in benzene proved to be very much faster than the exchange in cyclohexane but appreciably slower than the hydration[9]. This led to the conclusion that the existence of an intermediate was likely, in which the double bond had turned into a single bond. One carbon atom carries a third hydrogen atom, the other one is bonded to the catalyst.

Important though many applications of tracers of this type are, specially in the field of biochemistry, but also for many technical purposes, they will not occupy us any longer. We shall now turn our attention to the use of isotopes for strictly analytical purposes. Here again the most important uses have been made in physiological research, but the number of technical essay methods based on radioactivity methods is now rapidly increasing.

DETERMINATION OF QUANTITY BY RADIOACTIVITY MEASUREMENTS

The simplest cases we meet are those where radioactive substances are used for purposes which do not depend on the chemical properties at all. Radioactive concrete is applied on the outside of oil-wells to indicate the places where empty spaces occur.

An analogous case is the use of radioactive grease which is pressed on to a metal surface and wiped off again, after which the metal surface is put on the emulsion of a photographic plate. Cracks in the surface are shown as black lines in the emulsion after development. Another one is the use of tritolylphosphate containing radioactive phosphorus to test the absorbing power of gasmasks. A fog of radioactive particles is blown through a series of gas masks. The activity found in the filters behind the first mask indicates the fraction of the fog particles which passes through the first gas mask[10].

A fair amount of discussion has been devoted to the possibility of detecting leaks in apparatus containing gases. Mixing the gas with a radioactive one should enable us to find the leaking spot rapidly and easily. It is essential for this purpose to use a gas, which does not leave a radioactive deposit. For this reason radon is not a good choice. Radioactive argon would probably be best, but it seems likely that actinium emanation will be satisfactory too.

Sometimes radioactive radiation of an added tracer just serves as the most convenient way of determining a certain element in a mixture with others. Two recent technical applications are the study of the diffusion of carbon in iron and steel sheets by measuring the emission of beta-particles due to radio-carbon and the control of the uptake of a mixture of oil and sodium oleate by textile fibres by checking the radiation of radio-sodium[11].

Several investigators have used radioactive tracers in the determination of very small quantities of elements, which can be obtained with a very high concentration of radioactive isotopes. Thus radioactivity measurements were used to determine the vapour pressure of thoriumacetylacetonate and to detect the transportation of lead in a current of hydrogen, which led to the discovery of leadhydride[12]. The amount of phosphate ion left in solution after precipitation at various concentrations was also investigated in this way[13]. The precipitation of stannous ions by means of potassiumferricyanide was proved to be complete in 1 normal hydrochloric acid solution by using radioactive tin[14].

An elegant microchemical technique has been suggested lately for the analysis of a mixture of aminoacids. These substances react quantitatively with iodophenylsulphonylchloride. If this reagent contains radioactive iodine and if a paper chromatogram is made with the product, the percentages of the different compounds can be measured directly by means of an electron counter after cutting the paper into strips[15].

Closely related to the cases just mentioned, is the use of radioactivity to find small amounts of impurities, which are not easy to detect chemically, in samples which are supposed to be free from them. Thus ERBACHER AND PHILIPP[16] could show that in the separation of gold, which had been mixed with radioactive gold, from platinum by precipitation with hydrogenperoxyde, several percent of the gold remains in solution with the platinum.

This principle might be used to solve a number of analogous problems. If one wanted to test a method for drying a liquid like carbontetrachloride, it would be reasonable to shake the substance with D_2O and dry it in the way intended. Now one would add a small quantity of ordinary water and separate the larger part of this from the carbontetrachloride by distillation. The amount of heavy water, contained in the last water sample would indicate the amount of water which has escaped the drying action.

In favourable cases this type of test may be very sensitive. If copper is purified after the addition of radioactive iron, 1 part per million of iron in the refined copper can be detected by direct measurement.

TRACERS IN ANALYSIS

The main use of stable and radioactive tracers in analytical chemistry follows from the principle of adding a measured quantity of tracer substance — chemically identical with the substance to be determined — and calculating the efficiency of the isolation from the part of the tracer recovered. This technique serves excellently both for elements and for chemical compounds.

The precedent of this type was the determination of lead in rocks by HEVESY AND HOBBIE[17]. A number of rock samples were mixed in the proportion in which they were estimated to occur in nature and a small quantity of radioactive lead was added as the chemical treatment started. Because the lead content of the rock was exceedingly low, a large fraction was lost in the course of the separation, but activity measurements provided the data needed to make a correction for this.

The same idea might have been applied with advantage in a recent series of rhenium determinations[18]. Rhenium occurs only in very small concentrations, which makes its production very laborious. The best sources are molybdenum ores and rhenium determinations in these are of great technical interest. The simplest separation of rhenium from molybdenum is by extraction methods, but rhenium losses may run as high as 50%. For this reason these methods have been abandoned for analytical purposes, but they might be taken up again with success if radioactive rhenium is added.

A magnificent use of radioactive isotopes has been made in the development of the recently published methods for the separation of rare earth ions in an exchange column according to the principles of chromatography[19]. The analytical chemistry of the rare earths presents such enormous difficulties that this technique could only be developped in this speedy manner — it is already being used on a semi-technical scale — by the use of radioactive isotopes for the determination of the different elements. As the isotopes of the various rare earth elements emit beta rays with different penetrating powers and with different rates of decay, one can use several tracers in one mixture.

The most conspicuous use of this principle in the analysis of organic substances has been in the study of mixtures of amino-acids, the components of the proteins. Here the interest has centered round the optical isomers of glutamic acid. KÖGL, ERXLEBEN, AND VAN VEERSEN[20] were able to use very thorough methods for purification, as they added small quantities of the compounds marked with deuterium to determine the yield of each separation. Marking the amino-acids with N^{15} is even better[21], as this excludes loss of the tracer atoms by a chemical exchange reaction. With deuterium this danger must always be considered.

RITTENBERG AND FOSTER made a determination of the amount of palmitic acid in the total fatty acids of rats, using palmitic acid containing deuterium as a tracer[21].

A large number of useful applications of this principle might be suggested. Thus it is possible to precipitate benzene from a mixture with other hydrocarbons by shaking the liquid with a solution of nickelcyanide and ammonia in water. However this separation is not complete[22]. Addition of a small quantity of deuterated or of radioactive benzene could give us a satisfactory analytical method.

Use of hydrocarbons, marked with deuterium or with radioactive or heavy carbon, as tracers in the separation of these substances by distillation, would make that technique both easier and more reliable for analytical purposes.

Instead of adding a small amount of a marked substance to a large quantity of an unmarked mixture which is to be analysed, we may work just the opposite way. If it is possible to arrange the experiment in such a manner, that the unknown mixture contains the tracer element—*e.g.*, one marked atom per molecule—we can add a large quantity of the compound we want to determine and purify this fraction. Now the yield is given by the weight of the sample obtained; comparison of the amount of tracer in this sample with the total of the tracer gives the quantity of the substance concerned in the mixture. It is evident that this principle cannot be used for the determination of elements.

After penicillin had been synthesized it was considered possible that this product was not quite identical with the natural one. A batch of synthetic penicillin was made which contained radioactive sulphur. Now an excess of natural penicillin was added to the product of the reaction and repeatedly recrystallised. The fact that the amount of labelled sulphur did not change during this purification process proved that the two substances were identical.

The above-mentioned radioactive derivatives of amino-acids have been used in the same way. After reaction with radioactive iodophenylsulphonylchloride the mixture is mixed with a large excess of the same — inactive — derivative of one of the amino-acids present. This substance is purified by recrystallisation and the combination of weighings and activity measurements, both before and after the purification, provides data for an accurate calculation of the quantity of the amino-acids present at the start[23].

SPECIAL APPLICATIONS OF RADIOACTIVITY

Finally two analytical procedures of an entirely different character may be mentioned. It is often possible to recognize certain elements, and even to measure their concentrations with an accuracy of about 5 %, by observing the radiation which is emitted after treatment with neutrons or with other activating particles like deuterons. This principle was first used by HEVESY[24] for the analysis of mixtures of the rare earths. Specially the 2.5 hour period of dysprosium, the strongest radioactivity obtainable with slow neutrons in the entire periodic system, is very useful for this purpose. Using the cyclotron it is possible to recognize 1/10 of a microgram in this way. Later SEABORG AND LIVINGOOD investigated these methods more extensively[25]. They were able to observe the radioactivity of P^{32} arising from the interaction of neutrons with the sulphur present in ordinary paper. The author of this review later pointed out that this technique can also be applied to the analysis of zirconium-hafnium mixtures[26].

In case the irradiated mixture is a very complex one, so many radioactive isotopes are formed, that it is impossible to recognize and measure them separately. In this case the following simple refinement would increase the usefulness of the method a great deal. Suppose that once more we want to determine sulphur. The mixture is irradiated with neutrons and inactive phosphorus is added afterwards. Now this phosphorus is isolated by chemical means in a pure form and the activity due to P^{32} is measured without interference from other activated elements. The total activity obtained may be calculated from the yield of the purification of the phosphorus, analogous to the principle used in the analysis of the mixture of the aminoacids by means of the radioactive iodophenylsulphonylchloride.

A fundamentally very different method consists of the measurement of the absorption of slow neutrons in a sample. A few elements have an absorbing action on slow neutrons, which exceeds the absorption by other normal elements by a factor of about 100. This property may be used for the determination of these elements. HEVESY detected gadolinium in a rare earth oxide in this way[24]. Cadmium determinations could be made very fast and cheaply by means of this technique and it might be possible to extend the method to halogens by using the same element as an absorber and as a detector. In this last case the accuracy might well turn out to be low, however. The principle has found one very important technical application in the testing of the graphite used in uranium-piles, which produce plutonium and atomic energy. Borium, which is the most dangerous impurity in this material, absorbs slow neutrons very strongly. The graphite blocks are tested by inserting them in a pile and by observing how the neutron production is affected by their presence.

A chapter apart is the study of the analytical chemistry of elements, which do not occur in nature, but which can be made artificially as radioactive isotopes in exceedingly small quantities. Although most chemical processes cannot be carried out with tracers if an inactive isotope is not available as a carrier, some valuable data can be obtained. Volatilisation and distribution between different solvents may be studied with suitable precautions. Also observations on co-precipitation can provide information concerning the solubility of compounds.

SUMMARY

A survey is given of the availability of radioactive and of concentrated heavy isotopes in Holland and of the instruments for their measurements.

The principles of the application of tracers in analytical chemistry are reviewed and examples of the different kinds are described. Finally the determination of elements by induced radioactivity and by neutron absorption is dealt with.

RÉSUMÉ

Les isotopes radioactifs et les isotopes lourds utilisables comme indicateurs en Hollande, ainsi que les instruments de mesure sont passés en revue.

Les principes de l'application des indicateurs en chimie analytique sont exposés et quelques exemples des diverses applications sont décrits. Enfin la détermination des éléments par la radioactivité induite et par l'absorption de neutrons est exposée.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Überblick gegeben über die als Indikator brauchbaren radioaktiven und schweren Isotope sowie über dabei benötigten Messinstrumente und es wird erwähnt welche in Holland erhältlich sind.

Die Prinzipien des Gebrauchs von Indikatoren in der analytischen Chemie werden besprochen und es werden Beispiele der verschiedenen Arten beschrieben. Endlich wird die Bestimmung von Elementen durch induzierte Radioaktivität und durch Neutronenabsorption dargelegt.

References p. 500.

REFERENCES

[1] I. Roberts, H. G. Thode, and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 137.
C. A. Hutchinson, D. W. Stewart, and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 532.

[2] H. C. Urey and A. H. W. Aten Jr, *Phys. Rev.*, 50 (1936) 575.
H. C. Urey, M. Fox, J. R. Huffman, and H. G. Thode, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1407.
H. C. Urey, J. R. Huffman, H. G. Thode, and M. Fox, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937) 857.
H. G. Thode, Gorham, and H. C. Urey, *Phys. Rev.*, 53 (1938) 920.
H. G. Thode and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 34.

[3] H. C. Urey, G. B. Pegram, and J. R. Huffman, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 623.
J. R. Huffman and H. C. Urey, *Ind. Eng. Chem.*, 29 (1937) 531.

[4] A. O. Nier, *Rev. Sci. Instruments*, 11 (1940) 212.
J. Kistemaker, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 522.

[5] K. Fenger-Eriksen, A. Ktogh, and H. Ussing, *Biochem. J.*, 30 (1936) 1264.
A. S. Keston, D. Rittenberg, and R. Schoenheimer, *J. Biol. Chem.*, 122 (1937) 227.
K. Linderström-Lang and H. Lanz Jr, *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg.* 23 (1938) 17.
K. Linderström-Lang, O. Jacobsen, and G. Johansen, *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg*, 23 (1938) 17.

[6] G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 16 (1944) 1.

[7] A. Bouwers and F. A. Heyn, *Philips Technisch Tijdschrift*, 6 (1941) 74.

[8] J. T. Kummer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2559.

[9] C. Horrex, R. K. Greenhalgh, and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 35 (1939) 511.

[10] H. J. Born and K. G. Zimmer, *Naturwissenschaften*, 28 (1947) 447.

[11] *Chem. Eng. News*, 25 (1947) 2980.

[12] F. Paneth and O. Nörring, *Ber.*, 53 (1920) 1693.

[13] F. Ferla, *Ann. chim. applicata*, 28 (1938) 331.

[14] J. F. Flagg and E. O. Wiig, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 341.

[15] A. S. Keston, S. Udenfried, and M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 3151.

[16] O. Erbacher and K. Philipp, *Z. angew. Chem.*, 48 (1935) 409.

[17] G. v. Hevesy and R. Hobbie, *Z. anal. Chem.*, 88 (1932) 1.

[18] C. F. Hiskey and K. W. Malochie, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12 (1940) 503.

[19] D. H. Harris and E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2792.
E. R. Tompkins and S. W. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2859.
F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, and N. R. Sleight, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2777.

[20] F. Kögl, H. Erxleben, and G. J. v. Veersen, *Z. physiol. Chem.*, 277 (1943) 251.

[21] D. Rittenberg and G. L. Foster, *J. Biol. Chem.*, 133 (1940) 737.

[22] K. A. Hoffmann and H. Arnoldi, *Ber.* (1906) 339.

[23] A. S. Keston, S. Udenfried, and R. K. Cannan, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1390.

[24] G. Hevesy and H. Levi, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat. Fys. Medd.*, 14 (1936) No. 5.

[25] G. T. Seaborg and J. J. Livingood, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1784.

[26] A. H. W. Aten Jr, *Nederland. Tijdschr. Natuurk.*, 10 (1943) 258.

Received March 7th, 1948

DISCUSSION

Dr J. Kistemaker (Amsterdam): Is there any case in analytical chemistry where C^{13} can be used and C^{14} cannot?

Reply: Not in analytical chemistry proper. However, the nature of the transformation of hydrocarbons, *e.g.*, butane into isobutane, is successfully investigated by isomerisation of a mixture of the pure C^{12} compound with the pure C^{13} compound. If the mass-spectrometer indicates that the isobutane consists partly of mixed molecules, free radicals are involved.

A MODIFIED ORSAT APPARATUS FOR ANALYSIS OF PURIFIED COKE-OVEN GAS

by

H. W. DEINUM AND J. W. DAM

Central Laboratory of the Netherlands State Mines, Geleen (Netherlands)

GENERAL CONSIDERATION

The determination of carbon dioxide by absorption in potassium hydroxide of unsaturated hydrocarbons with activated sulphuric acid, of oxygen with phosphorus and of carbon monoxide with a suspension of cuprous sulphate in sulphuric acid was not modified. The experience of some years proved the usefulness of these reagents.

After the removal of carbon dioxide, unsaturated hydrocarbons, oxygen and carbon monoxide, a gaseous mixture of hydrogen, methane, ethane and nitrogen is left.

With the normal Orsat apparatus the hydrogen is removed by fractional combustion first. Combustion is carried out with copper oxide heated to a temperature, which must not exceed 270° C.

At this temperature neither methane nor ethane is oxidised. This has been controlled repeatedly and it corresponds with the literature.

After cooling the volume is measured and the hydrogen content is calculated.

Then the copper oxide is heated to approximately 800° C and the methane and ethane are oxidised. The carbon dioxide is absorbed, the gas is allowed to cool, and the contraction is measured.

Measurement of the carbon dioxide does not give exact results; so it is not possible to determine the ethane. Conditions must be modified in such a way that the quantity of carbon dioxide produced by the oxidation gives a right idea of the quantities of both methane and ethane. Hence, the following points have to be taken into consideration.

a. carbon dioxide may disappear by dissolving in the confining liquid;

b. the copper oxide may fix carbon dioxide;

c. the copper oxide may dissociate;

d. the difference in molecular volumes of carbon dioxide, methane and ethane may become noticeable;

e. no leaks whatever must occur in the apparatus;

f. the inaccuracy caused by the so-called dead spaces must be ascertained;

g. the errors in the measurement of the volume should be as small as possible.

These conditions are to be taken into account in the following way:

a. The acidified water as the confining liquid was replaced by mercury. The latter having a high specific gravity is difficult to handle.

EDGCOMBE[1] describes a convenient device for raising and lowering the mercury level. This device has been copied successfully.

A vessel connected with the burette may be put under pressure and vacuum alternately by turning a metal three-way cock. This pressure is transferred to the mercury in the burette by opening the lower tap of the burette and so a convenient means is effected for lowering and raising the mercury level.

b. Glowing copper oxide does not bind carbon dioxide. To check this, nitrogen with 20, 30 and 40% carbon dioxide was passed back and forth 10 times over copper oxide at a temperature of 800° C; no absorption was stated, which is according to the literature [3, 4]. The combustion furnace must be kept at a high temperature accordingly and no copper oxide is allowed to be in the low temperature zone and therefore those spaces must be filled up with pieces of quartz.

c. Copper oxide has a considerable oxygen pressure at 800°.

It is stated in the literature that it is not allowed to neglect the oxygen-pressure of red glowing copper oxide. Nitrogen (oxygen-free) was passed over copper oxide of 800° C during 10 minutes.

Then the oxygen content of the gas was determined. In two experiments the amount of oxygen proved to be 0.010 and 0.016 ml (of 20° C and 760 mm of mercury). Where the furnace was filled with nitrogen and flushed with nitrogen after 45 minutes in the collected gas a quantity of 0.010 ml of oxygen was found.

These determinations were performed according to the method of UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 31.

Conclusion: The quantity of oxygen evolved by copper oxide at 800° C may be neglected.

d. Deviations from the gas laws.

In volumetric combustion methods attention must be drawn to the fact that the molecular volume of some gases differs considerably from the theoretical value as is shown in the following table:

TABLE I

Gas	Volume of the carbon dioxide formed at N.T.P.	Deviation from the calculated value in %
CH_4	0.9953	— 0.47
C_2H_6	2.0094	+ 0.47
C_3H_8	3.0609	+ 2.03
C_4H_{10}	4.0979	+ 2.45

The deviations become smaller when the partial pressure falls as is shown in the following table:

TABLE II

MOLECULAR VOLUME OF CARBON DIOXIDE AND ETHANE AT 20° C

Partial pressure in mm of mercury	Molecular volume	
	Carbon dioxide	Ethane
100	0.9993	0.999
200	0.9986	0.997
300	0.9980	0.996
400	0.9972	0.995
500	0.9965	0.993
600	0.9958	0.992
700	0.9951	0.991
760	0.9950	0.990

To compensate these deviations the operation procedure with apparatus II was as follows:

After combustion of the hydrogen the furnace is to be shunted out of the circuit whereas the methane furnace is to be taken into the circuit. The former holds some gas containing methane however. When the furnace is disconnected this methane is not determined.

To prevent this, the furnace is flushed before disconnection with 60 ml of nitrogen sucked from the gas container I into the burette via the furnace.

So the gas containing methane is brought from the furnace to the burette. Moreover the partial pressure of methane + ethane has fallen so that errors due to deviations from the gas laws may be neglected.

e. The apparatus is to be tested on leaks by carrying out some manipulations with pure nitrogen.

f. The elimination of the dead spaces.

The dead space in the in- and outlet of the furnaces and the furnaces proper are filled with nitrogen saturated with water vapor (just as in apparatus I). However the capillaries leading to the absorption pipettes cannot be filled with liquid from the burette. Filling with mercury has great disadvantages. In apparatus II these capillaries are filled with the gas to be analysed. So this quantity is not measured but is brought into contact with the absorption liquids.

The resulting error is negligible for coke-oven gas. In determining hydrogen and methane this error almost disappears because the capillary is not connected with the circuit.

With gases containing much carbon dioxide, olefines, oxygen or carbon monoxide whereby it is not allowed to neglect the error of the capillary, this capillary may be filled by carefully sucking the liquid from the manometer to the pipette with potassium hydroxide.

The volume from the burette to the zero point of the manometer is calibrated and added to the initial reading. The volume of the short capillary between burette and pipette filled with potassium hydroxide (about 0.2 ml) is neglected in the determination of the combustible components.

g. To ensure a correct measurement of volume the burette should be carefully calibrated with mercury.

The temperature of the gas burette should be kept constant within a limit of about 0.1°. The temperature of the electric furnace for the determination of hydrogen should be kept constant within a limit of 5°, that for the determination of methane-ethane within a limit of 10° C.

The change in volume of the copper oxide after reduction by hydrogen, methane and ethane may be neglected in this case as well as the change in volume by condensation of the water formed.

The gas to be measured must have a constant moisture content.

The measurement of the volume must be carried out at the same pressure. Therefore the apparatus is fitted with two manometers filled with water, mercury being too inaccurate.

The level in the burette is read with a reading telescope with an accuracy of 0.05 ml. The results however are recorded with an accuracy of 0.1 ml being 0.1% for 100 ml of gas to be analysed.

OPERATION OF THE MODIFIED ORSAT APPARATUS

Heat the furnaces to the desired temperature. Allow the expanding gas to escape via M_1 in the air during the heating of the furnaces. Draw the liquid in M_1 to the stop cock and put M_1 in position $\perp$.

Connect the nitrogen saturated with water vapor with stopcock M_1, flush the capillary and furnaces and allow the nitrogen to escape via K.

Then measure 60 ml of nitrogen in A and press this gas into the vessel I. Fill the right limb of the manometer with nitrogen too and turn stopcock M_1 in position $\vdash$.

Transfer the sample to the burette as follows: Draw the liquid in the right manometer to stopcock M and flush the capillary with the gas to be analysed via M and K.

Then suck the sample into the burette and adjust the gas to atmospheric pressure by means of manometer M. Carry out the following absorptions:
carbon dioxyde: in potassium hydroxide
olefines: in activated sulphuric acid
oxygen: with phosphorus
carbon monoxide: in a suspension of cuprous sulphate in sulphuric acid.

Transfer the gas for a moment to the pipette with potassium hydroxide after every absorption and measure the contraction hereafter.

References p. 509.

Release the overpressure in the furnaces via M_1 and turn stopcock M_1 in position ⊢. Connect the hydrogen furnace only in the circuit, read the volume and pass the gas back and forth from A into H via F till the volume remains constant and measure the contraction. Flush the hydrogen furnace by sucking nitrogen from I into A. Turn the lower stopcock of the furnaces in an intermediate position Y, the stopcock of I in an intermediate position ⟨, then the upper stopcock of the furnaces in position ⊣.

Turn the stopcock of I in position ∨ and compress the gas in A to approximately atmospheric pressure and carefully turn the lower stopcock of the furnaces to position ⊣.

Adjust to atmospheric pressure by means of manometer M_1. Pass the gas back and forth from A to vessel I via G till the volume increases no more (after about 5 passages) and record the increase of volume (= ethane). Draw the liquid in the manometer to stopcock M_1 and continue transferring the gas between A and the potassium hydroxide pipette H till the volume remains constant. Measure the contraction and calculate the methane content, the ethane content being taken into account. For results see Table III (p. 6).

REMARKS

1. The final volume of the gas after combustion of the hydrogen should be so that:

a. 60 ml of nitrogen may be sucked into the burette;

b. the increase of volume due to the formation of carbon dioxide during the combustion of ethane may be measured.

2. An underpressure prevails in the burette after the gas has been brought into one of the absorption pipettes and sucked back into the burette. It is not allowed to put the stopcock of the pipette in connection with burette and manometer; the stopcock however is put in an intermediate position first; then the gas is brought to approximately atmospheric pressure.

Only now the connection burette/manometer is made. The flowing out of liquid from the manometer into the capillary is prevented when following this procedure. To ascertain the right extent of compression of the gas in the burette, some nitrogen of atmospheric pressure has been transferred into the absorption vessel and sucked back into the burette whereafter the apparent volume has been measured.

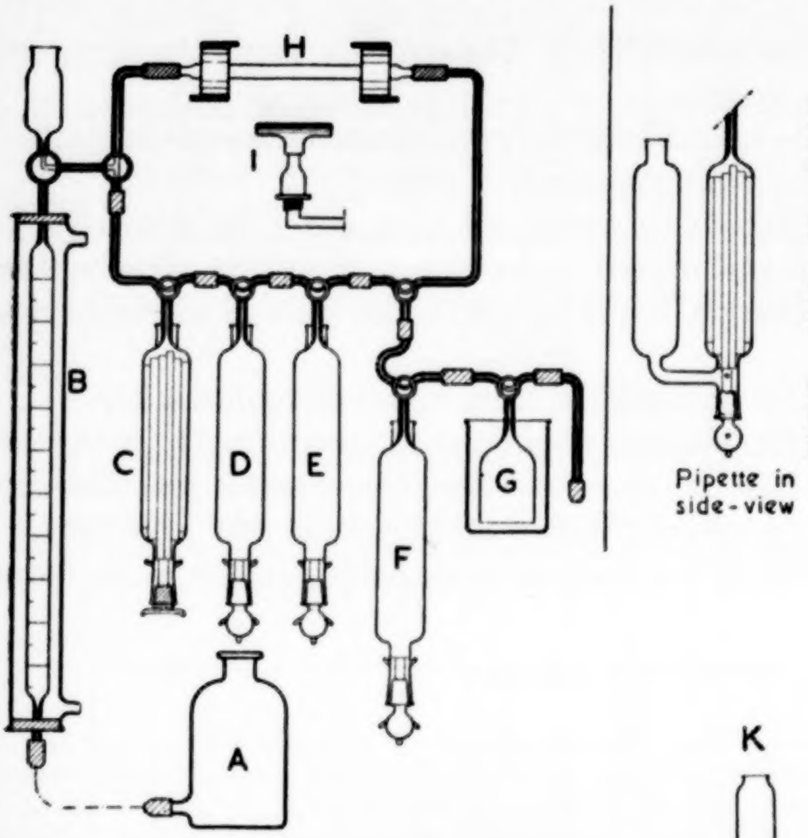
TABLE IV

Pipette	True Volume		Apparent volume	
B	90	40	92.3	40.8
C	90	40	93.3	41.3
D	90	40	91.0	40.5
E	90	40	93.3	41.3
H	90	40	92.3	40.8
I	90	40	106	49

TABLE III

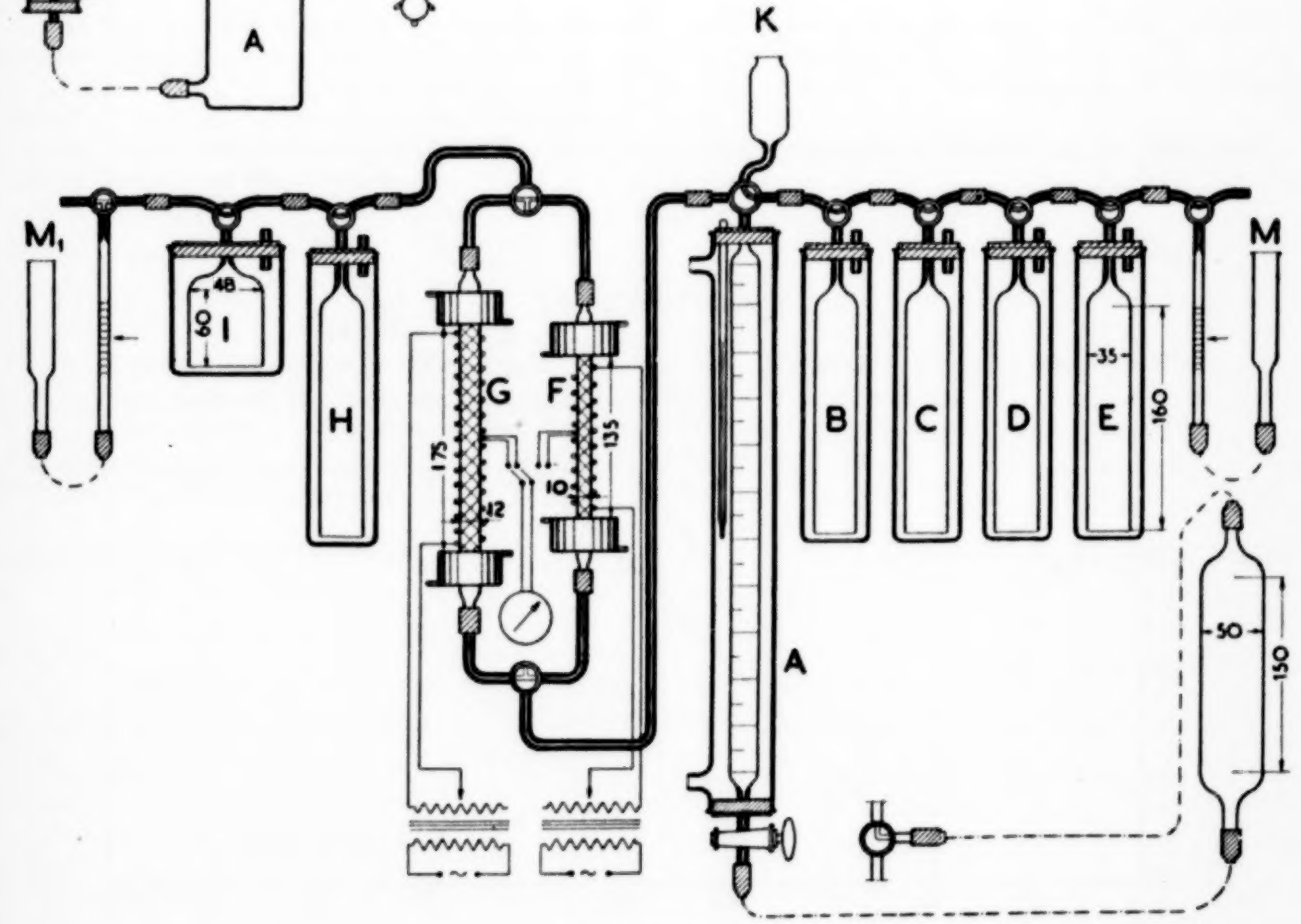
	Analysed gas					Analysis with normal Orsat apparatus			Analysis with modified Orsat apparatus						Remarks
Synthetic mixture calculated	a	b	c			a			a		b		c		
% C_2H_6	1.2	1.1	1.1						1.1		1.1		1.2		With the normal Orsat apparatus ethane cannot be determined separately
% CH_4	17.1	22.4	20.8			18.5			17.3		22.5		20.6		
rest nitrogen															
Synthetic mixture calculated	a	b	c	d	e	a	d	e	a	b	c	d	e		
% C_2H_6	2.1	3.3	2.9	4.3	6.0				1.9	3.4	2.9	4.0	5.8		
% CH_4	15.9	22.0	14.1	14.1	13.2	17.9	18.4	19.3	16.0	21.8	14.2	14.1	13.1		
rest nitrogen															
Coke-ovengas						a	b	c	a		b		c		
% CO_2						0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
% olefines						1.2	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	
% O_2						0.7	0.1	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	
% CO						5.4	5.2	5.6	5.6	5.6	5.3	5.4	5.6	5.5	
% H_2						59.4	61.8	62.1	59.5	59.4	61.8	61.9	61.8	62.0	
% C_2H_6						}23.6	}26.2	}24.3	0.8	0.8	1.3	1.2	0.7	0.7	
% CH_4									22.6	22.6	24.6	24.8	23.8	23.7	
% N_2 (rest)						9.7	5.1	6.5	9.9	10.0	5.6	5.2	6.7	6.7	
Coke-ovengas calculated	a	b	c	d	e				a	b	c	d	e		Known quantities of C_2H_6 were added to a sample of coke-ovengas. Figures for absorptions are not recorded.
% H_2	61.0	59.9	59.1	57.5	61.3				61.1	59.9	59.1	57.3	61.3		
% C_2H_6	2.5	4.0	5.3	7.6	1.8				2.4	3.9	5.1	7.3	1.9		
% CH_1	24.4	23.9	23.6	23.0	23.5				24.5	23.6	23.8	22.8	23.4		

Commercial nitrogen was used for the synthetic mixtures.
The ethane was prepared by electrolysis of potassiumacetate, the methane by catalytic reduction of carbon dioxide.
All chemicals were tested on purity.


H
I
B
C
D
E
F
G
A
Pipette in side-view

APPARATUS I

A Levelling bottle
B Water-jacketed burette
C Pipette with potassium hydroxide
D Pipette with activated sulphuric acid
E Pipette with sticks of phosphorus
F Pipette with cuprous sulphate in sulphuric acid
G Gas container
H Tube with copper oxide
I Gasburner


K
M₁
48
60
I
H
G
F
175
12
135
10
B
C
D
E
35
160
M
50
150
A

APPARATUS II

A Water-jacketed burette
B Pipette with potassium hydroxide
C Pipette with activated sulphuric acid
D Pipette with sticks of phosphorus
E Pipette with suspension of cuprous sulphate in sulphuric acid
F Electric furnaces with water coolers
G Water coolers
H Pipette with potassium hydroxide
I Gas container
M, M_1 Manometers

The results were plotted graphically (Fig. 3). The ordinate shows the apparent volume, the abscissa the true volume.

So the mercury in the burette is raised till the true volume of the gas is reached and then the communication burette-manometer is made.

3. The wall of the burette should be moistened with water by drawing 5% sulphuric acid into the burette and removing the excess of acid by allowing the mercury to raise slowly in the burette. Expel the acid which collects on the surface of the mercury.

4. The combustion tubes are manufactured from nickel-chromium-alloy.

5. As shown in Fig. 1 and 2 the absorption-pipettes in apparatus II are of simplified construction. To increase the contact-surface, the pipettes are filled up with glass tubes; the pipette containing the suspension is filled with glass rods.

6. The copper oxide was used in the form of small hollow rods with an outer diameter of 1 mm.

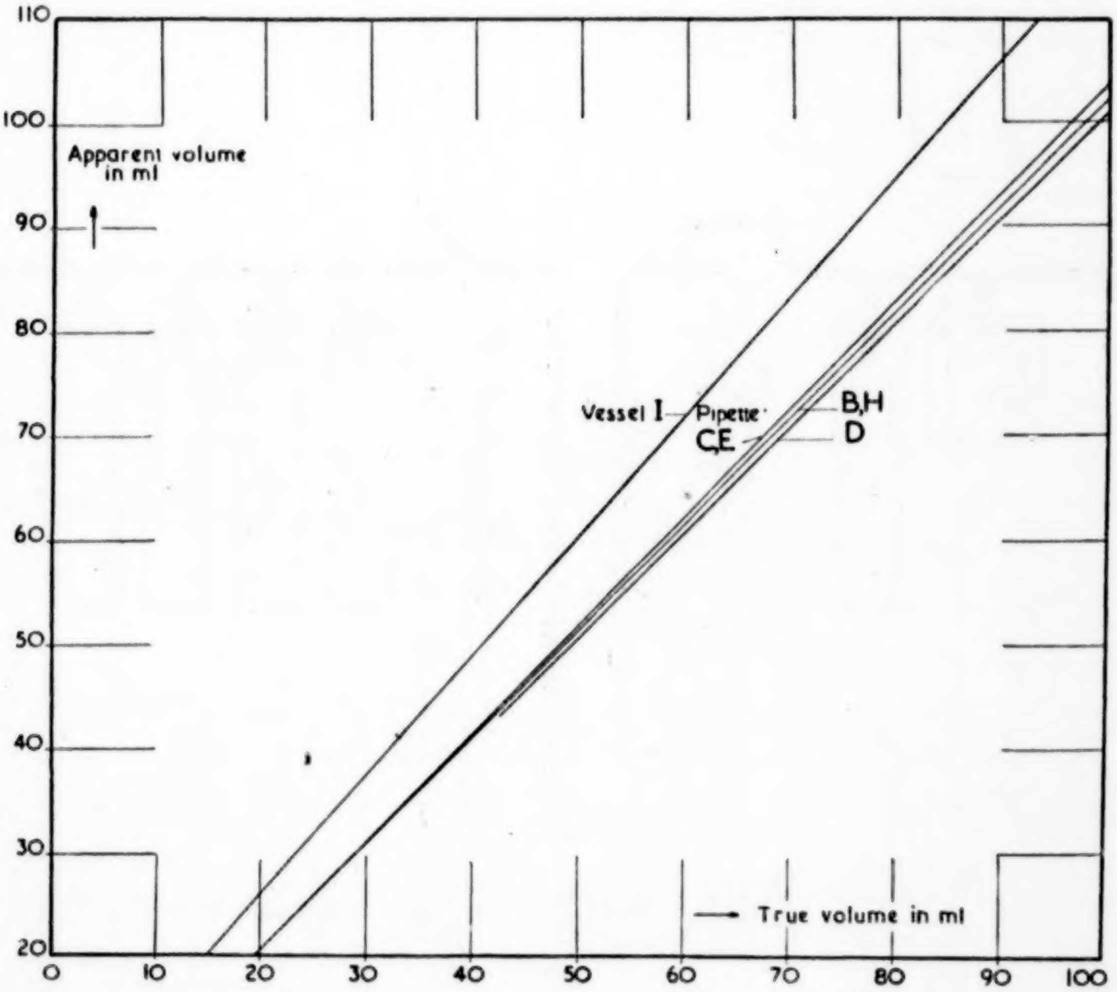


Fig. 3

Acknowledgement

We are much indebted to Mr P. Tommassen for his assistance in the performance of the experiments.

References p. 509.

SUMMARY

With the usual Orsat apparatus ethane in coke-oven gas cannot be determined.

The value reported as methane is the sum of methane and ethane.

Some modifications have been carried out based on the ascertained conditions for determining the ethane content.

With the modified apparatus it is possible to determine the ethane without appreciable increase of the duration of the analysis.

The accuracy of the determination of ethane is 0.1 to 0.2 per cent by volume.

RÉSUMÉ

L'appareil usuel d'Orsat ne permet pas de doser l'éthane dans les gaz de cokerie. La valeur obtenue comme méthane correspond à la somme méthane-éthane. Quelques modifications ont été apportées basées sur les conditions de détermination de la teneur en éthane.

A l'aide de l'appareil modifié, il est possible de doser l'éthane sans augmenter respectivement la durée de l'analyse. La précision de cette méthode est de 0.1 à 0.2% d'éthane en volume.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit dem gewöhnlichen Orsat-Apparat kann Aethan in Koksofengas nicht bestimmt werden.

Der als Methan angegebene Wert ist die Summe von Methan und Aethan.

Einige Modifizierungen wurden ausgeführt, die auf den für die Bestimmung des Aethangehaltes festgestellten Bedingungen beruhen.

Mit dem modifizierten Apparat ist es möglich, ohne nennenswerte Erhöhung der Analysendauer Aethan zu bestimmen.

Die Genauigkeit der Aethanbestimmung beträgt 0.1 bis 0.2 Volumen %.

REFERENCES

[1] L. J. Edgecombe, *Fuel in Science and Practice*, Vol. XXV, No. 6 (1946) 163.

[2] G. Lunge and H. R. Ambler, *Technical Gasanalysis*, 121–122 (1934).

[3] H. Biebesheimer, *Laboratoriumbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art*, 79 (1938).

[4] G. Lunge and H. R. Ambler, *Technical Gasanalysis*, 145 (1934).

[5] F. Bayer, *Gasanalyse*, 144 (1941).

Received April 13th, 1948

ORGANIC ELEMENTARY ANALYSIS

by

P. GOUVERNEUR

Research Laboratory of the N.V. De Bataafse Petroleum Maatschappij,
Amsterdam (Netherlands)

I. INTRODUCTION

The concept 'organic elementary analysis' will here be used in its limited sense of the quantitative determination of the elements C, H, N, S, Cl and O in organic substances.

The first methods of organic elementary analysis originated in the previous century. The names of LIEBIG (C and H, about 1830), DUMAS (N, about 1830) and CARIUS (S and halogens, about 1860) will always be associated with quantitative elementary analysis. The curious fact presents itself that even now these three basic methods form the foundation of organic analysis. Equipment has been improved and simplified and in recent years, even been automatised, in order to keep pace with modern requirements.

At present we distinguish between three forms: the micro- (with 1–10 mg of substance per determination), the semimicro- (with 10–100 mg of substance) and the macro-procedure (100–1000 mg of substance). The original macromethods were difficult to carry out correctly. From this macro-form the micro-form was developed, stimulated by the rise of physiological chemistry. F. EMICH (1909) and F. PREGL (1912) evolved the micro-analysis as it is known at present. Micromethods were rapid, reduced the consumption of chemicals to about one hundredth and were therefore eagerly adopted. At present many laboratories are fully equipped for this micro-analysis, especially in German-speaking countries and in the U.S.A. The accuracy (expressed as standard deviation) varies from ± 0.1 to 0.2 %. (Thus, for the substance sulphonal for instance the following values may be expected: 7.1 ± 0.2 % H, 36.8 ± 0.2 % C, 28.1 ± 0.2 % S and 28.0 ± 0.2 % O).

In addition, a so-called semimicro-form was developed, not as an entirely new class, such as micro-analysis, but as a logical supplement to fill the gap between macro- and micro-form. Trouble with the micro-chemical balance, which has to meet special requirements, the high degree of skill required from the experimenter and the maintenance of strict time limits were among the reasons why the semimicro-form was introduced in cases where sufficient quantities of substance were

References p. 519.

available. Weighing may in such cases take place on a sensitive analytical balance and the procedure is on the whole somewhat less exacting.

There is hardly any difference in accuracy between analyses on a micro- and on a semimicro-scale. It is true that the quantities weighed in a semimicro-form are about 10 times larger, but the analytical balance is about 10 times less sensitive than the micro-balance. To attain higher accuracy, recourse must be had to macro-methods which, by adopting several micro-scale perfections, could in many cases be considerably improved. So, for instance, with a sample intake of about 200 mg, accuracies could be obtained in carbon and hydrogen determinations of ± 0.03 % C and ± 0.01 % H.

In the next chapter the methods of determination for the principal elements are discussed briefly. Although there are no basic differences between determinations on a micro-, semimicro- or macro-scale, *micro*-methods have in each case been taken as the starting point, because these are widely applied in a standardised form.

II. THE METHODS FOR DETERMINING THE PRINCIPAL ELEMENTS

A detailed description of the basic forms of the methods mentioned below is given in PREGL's manual[25] and, with some modifications, in that of NIEDERL AND NIEDERL[22], the micro-specialists in the U.S.A., originating from PREGL's school.

a. *Determination of carbon and hydrogen content*

Carbon and hydrogen are determined simultaneously by combustion to CO_2 and H_2O respectively. To give an example, by combustion of 4 mg of a substance consisting of 10 % H and 90 % C, about 3.5 mg H_2O and about 13 mg CO_2 are formed. PREGL weighs these quantities, bound by solid absorbents. LINDNER titrates them, the water being taken up in naphthyl oxychlorophosphine, the CO_2 in baryta water. Although this titration method gives better results for hydrogen (± 0.05 % H), the original PREGL weighing method is much more popular. Calcium chloride and soda lime have been superseded almost generally by magnesium perchlorate (Dehydrite, Anhydrone) and soda asbestos (Ascarite) respectively.

PREGL's universal tube filling has been the subject of many investigations. It consists of copper oxide with lead chromate, silver (together ensuring complete oxidation of the substance and removal of sulphur and halogens) and lead peroxide (for elimination of N-oxides). No doubt the least satisfactory part of the tube filling is the lead peroxide. This substance influences the hydrogen figure owing to its hygroscopicity, and sometimes even the carbon figure. In recent years, therefore, it has often been suggested to remove N-oxides by means of external absorbents (such as potassium bichromate with concentrated sulphuric acid). They are placed between the H_2O receiver and CO_2 receiver[9, 10, 11]. Opinions on this subject differ widely. Generally, the removal is said to be complete, but the N-oxides are often retained in the water receiver and cause too high figures for H. Some introduce a correction for this, others fall back upon PbO_2. Others again, like NIEDERL AND NIEDERL, prefer to use two different apparatus, one for nitrogen-containing and one for *nitrogen-free* compounds; PbO_2 is then only present in the former apparatus. This is a very attractive solution. The NIEDERLS also considered the removal of lead chromate desirable and introduced a Pt contact. Then only silver serves as sulphur and halogen binder.

In spite of all modifications, the original PREGL method is used most, at least in Europe. The average number of micro-determinations per 8 hours' working day varies from 5 to 7. By automatisation of the combustion, several units can be operated by one man and the number of analyses per day can be doubled[33].

b. *Determination of nitrogen content*

Two fundamentally different methods of determination have come into use, *viz.*, that of DUMAS and that of KJELDAHL. The DUMAS method is based on combustion of the substance with copper oxide in a pure CO_2 current and measurement of the amount of nitrogen gas formed. In the KJELDAHL method the substance is decomposed with a digestion mixture, the nitrogen being fixed as ammonium salt. The NH_3 to be liberated from this salt is collected and titrated.

To give an example, for 4 mg of a substance containing 10% of N, about 0.4 ml of N_2 is recorded in the Dumas determination and about 3 ml N/100 HCl is used in the Kjeldahl method.

The two methods are about equally accurate. The Kjeldahl method is rapid and is particularly suitable for series work, but with some substances it is not easy to convert the nitrogen into NH_3. A universal digestion mixture has not yet been found. The Dumas method is slower but can be more *generally applied*. Especially for the latter reason the Dumas method is preferred. PREGL has modified the method to such an extent that we may speak of a complete renewal. Per 8 hours' working day 4–6 analyses can be performed.

A successful attempt to simplify the Dumas method still further has been made by GYSEL[14]. By mixing the substance *in the boat* with copper oxide (+ $PbCrO_4$), the time-consuming cooling and dismantling after each determination can be done away with. By a reversible CO_2 current the amount of air entering the combustion tube is limited. The number of analyses per working day can in this way be doubled.

ZIMMERMANN[34] describes an automatisation of the combustion as a result of which several apparatus can be operated simultaneously. By an alteration of the Pregl method, moreover, so much time can be saved that one man can carry out as many as 25 analyses a day.

The quality of the transport gas, carbon dioxide, has been constantly improved. Carbon dioxide generators of POTH[24] and PAGEL[23] (K-bicarbonate and sulphuric acid) and especially of HERSHBERG AND WELLWOOD[15, 28] have come to the fore. In the latter apparatus, a vacuum flask filled with solid carbon dioxide and provided with a mercury seal, gives a very pure stream of CO_2 for several days.

c. *Determination of sulphur and halogen content*

Methods for the determination of sulphur and halogen are often mentioned simultaneously, not because these elements are easy to determine at the same time, but because apparatus and procedure are almost uniform. *Sulphur determinations*, as a rule, are based on oxidations to sulphuric acid or sulphate; *halogen determinations* on conversion into hydrohalic acids or halides. The reaction products are usually analysed gravimetrically — as $BaSO_4$ or Ag halide —, because the co-existence of S and halogen and even N hampers an acid titration.

The usual methods are the CARIUS *method*, the *dry combustion method*, (in a so-called Bead- or Spiral tube, a horizontal combustion tube) and various *fusion methods* (often carried out in a special nickel "Parr" bomb). Further, for chlorine and bromine the bichromate oxidation method of ZACHERL AND KRAINICK (BAUBIGNY AND CHAVANNE) is used. To give an example, 4 mg of a substance containing 10% S, Cl, Br or I, yields for a gravimetric analysis about 3 mg $BaSO_4$, or 1.5 mg AgCl, or 1 mg AgBr or 0.7 mg AgI or for *a titrimetric* determination a quantity of acid that is titrated with a few ml N/100 NaOH.

The various methods are of about equal accuracy. The CARIUS procedure, in the microform of PREGL or NIEDERL, can be carried out practically without danger. Dry combustion methods are often preferred as they are the least dependent on structural influences. They are only unsuitable when, in the case of sulphur determinations, sulphur retaining ash is left on combustion. In that event either excessively high temperatures must be chosen (1300° C[3]) or wet or fusion methods must be applied.

Many chemists are wishing for a rapid and universal method for the determination of sulphur and halogen, when S, halogen and N are present simultaneously, and that preferably after dry combustion. The best approach so far is perhaps the method of SUNDBERG AND ROYER[29], whereby the sulphate is determined by titration with $BaCl_2$ solution and tetrahydroxyquinone (THQ) as indicator, and the halide by titration with $AgNO_3$ solution and dichlorofluorescein as indicator. (Each element requires a separate combustion run). Although the use of these indicators limits the amounts of sulphate or halide to be titrated, the method seems to give excellent results.

A method by which sulphur and halogen can be determined in one combustion run is that of GIBSON AND CAULFIELD[13], in which, after determination of total acidity, the halogen is determined by addition of mercuric oxycyanide and titration of the NaOH liberated. With higher halogen contents the method seems to give less satisfactory results[4] and when at the same time nitrogen is present it becomes rather cumbersome[17].

In recent years several attempts have been made to determine sulphur and halogen by fixing to metallic silver[2, 5, 6, 16, 19]. The methods seem rather laborious when extraction of the silver salts is applied and opinions differ as to the most suitable fixing temperatures. But a solution in this direction opens new prospects for a determination of sulphur and/or halogen, *simultaneously with hydrogen and carbon* in one combustion run.

Finally, both in Germany and in the U.S.A. a method has recently been proposed by which sulphur and halogens are determined by melting the substance with metallic Na or K. The sulphide or halide thus formed is determined volumetrically. The original methods described by BÜRGER[7a, b] were soon improved by ZIMMERMANN[35] and by BÜRGER himself[7c] as regards sulphur. ELVING AND LIGETT[12] for the time being confined themselves to halogens.

The methods are claimed to be exceptionally rapid; the reaction process takes only a few minutes; the time of determination varies between 15 and 30 minutes. It seems that even the very laborious method of ZIMMERMANN (sulphur) can be completed within an hour.

d. *Determination of oxygen content*

Prior to the publication of TER MEULEN'S[20] direct oxygen determination, the oxygen content of an organic substance was usually obtained as balance after the determination of all the other elements. This was a very unsatisfactory solution, in which the errors of all the other elements accumulated. TER MEULEN'S method is based on catalytic hydrogenation of the CO and CO_2 produced by pyrolysis into H_2O and CH_4 and determination of the water thus formed. Although many investigators accepted the method thankfully, improved or re-modelled it into a micro-method (see *e.g.*, BÜRGER[8]), it has not been generally accepted. The main cause is the disturbing effect of sulphur and halogens on the nickel catalyst.

In 1939 SCHÜTZE[26] published a different method. This is based on the conversion of oxygen into CO by passing the decomposition products over a mass of carbon heated to about 1100° C. The CO is oxidized into CO_2 by I_2O_5 and then (a) this quantity of CO_2 can be determined by weighing or (b) the liberated iodine, after oxidation into iodate, can be titrated iodometrically. The latter method is recommendable. 12 atoms of I are titrated for each 5 atoms of original oxygen. The Schütze method was also tried out intensively and converted into a micro-method (ZIMMERMANN[36], UNTERZAUCHER[31]) and was also adopted in America (ALUISE *et al.*[1]). Most investigators, however, still find high blank values.

III. FINAL REMARKS

In addition to the standard methods mentioned above, the manuals of PREGL and NIEDERL AND NIEDERL give similar methods for the determination of *phosphorus* and various metals in organic compounds and for the determination of the ***molecular weight*** and ***functional groups***. All these methods guarantee a successful analysis of widely different substances. Therefore these standard methods, elaborated to the smallest details, will preferably be chosen; more recent and more attractive methods will not be accepted until thorough and extensive experimental testing has proved not only that they are easy to handle but also that they are sufficiently universal. In general, it will be desirable to have more than one method for the determination of each element, in order to be able, for any substance, to select the most economical and the most efficient method.

If, therefore, the ***nature*** of the substance to be analysed is of first importance, it is equally essential to bear in mind the ***background of the problem***, in order to prevent misconceptions in the interpretation of analytical results. This necessity may be illustrated by the following example. If one wants to know the C and H content of a given substance in order to distinguish between hydrocarbon and alcohol and, say, 15.2 % H and 84.7 % C, is found, the answer may be considered as satisfactory. For, the sum, 99.9 %, is accurate to ± 0.4 % and precludes the possibility of an alcohol. If, on the other hand, one wants to know whether the substance is a hexadecane ($C_{16}H_{34}$) or a heptadecane ($C_{17}H_{36}$), the same result is ***not*** satisfactory, since it covers all paraffinic hydrocarbons from $C_{12}H_{26}$ (15.39 % H and 84.61 % C) to $C_{19}H_{40}$ (15.02 % H and 84.98 % C).

Similar problems present themselves frequently and in numerous forms. Therefore, these matters should be considered in all their aspects beforehand. Only ***macro-methods*** (with about 200 mg of substance) have made it possible, after improvement of the procedure, to answer questions of the latter type satisfactorily. The ***semimicro-apparatus***, described in the Appendix, for the determination of C and H is not only suited to work on a semimicro-scale but also for this type of macro-work. When the sample intake is increased to 200 mg, the combustion and purging are extended over a longer period and vacuum corrections and corrections for expansion of the absorbents are applied, hydrogen and carbon contents can be determined in the same apparatus and with the same absorption vessels, with accuracies of ± 0.01 and 0.03 % (expressed as standard deviation), respectively. A description of a similar macro-scale technique may be found in publications by TUNNICLIFF *et al.*[30] and WAGMAN[32].

APPENDIX

SEMIMICRO METHOD FOR THE DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN

In this method the sample intake varies between 50 and 75 mg. It differs essentially from most combustion techniques in that combustion is effected in *air* instead of in oxygen. Thus the combustion can be carefully controlled and any risk of explosion is avoided. No substances have been met which could not be burnt satisfactorily. Heating invariably takes place electrically.

APPARATUS

In Fig. 1 the apparatus is drawn schematically. All glass parts, if not made of quartz, are of Pyrex glass. The air to be used is purified by pre-combustion over CuO at 850° C (b) and absorption of H_2O and CO_2 in an absorption vessel (c) containing Ascarite (2/3) and Dehydrite (1/3). Via a side tube this purified air enters the combustion tube. Beginning with the pre-combustion tube, rubber connections have been avoided. Normal ground joints are used, joined with a cement that is solid at room temperature. The *combustion tube* is made of quartz. Two types are in use:

a. *For substances containing nitrogen*

The tube is 87 cm long. It is shown in Fig. 1. For the sake of simplicity no further measures of length are given; this part of the figure has been drawn on *a scale* of 1 : 7. The sample part (d, e) has an internal diameter of 10 mm and an external diameter of 12 mm. Heating takes place electrically in two parts. Part (d) is a primary heater to prevent backdistilling of the sample. It is useful to place in this section a massive quartz rod, in order to increase the linear gas velocity. Part (e) is the sample heater, where the platinum boat containing the sample is placed.

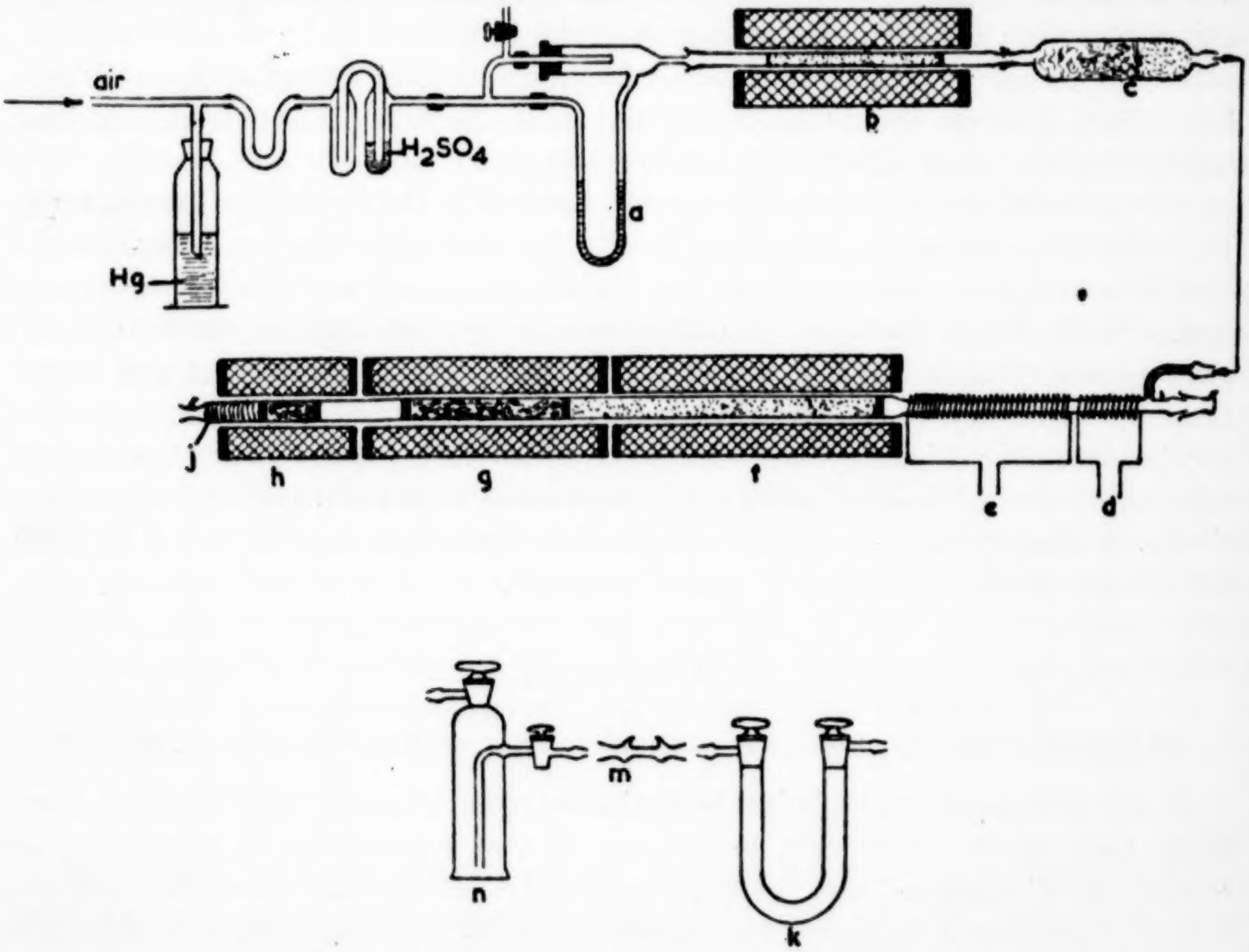


Fig. 1. Apparatus for determination of carbon and hydrogen

References p. 519.

For further details on the heating wires wound directly round the tube, see [30]. In our case this part of the tube is supported by a sindanyo bar with a hollow to fit the tube. With a cover of the same material the coil can be covered at high temperatures. The rest of the combustion tube is wider (inside ø 15 mm; outside ø 17 mm). Continuing in the same direction, it contains *copper oxide* in wire form (f) as oxygen transferring agent; *silver orthovanadate* (g) prepared according to INGRAM[18] to catch sulphur and halogen, and *lead peroxide* (h) prepared according to PREGL, to catch nitrogen oxides. The temperatures of these sections are 850°, 400° and 190° C respectively. The copper oxide extends some centimeters into the zone of 400° and relieves the task of the Ag_3VO_4. The charges are kept in place by partitions of copper gauze. The tube ends in a narrow part with a normalised small ground joint, which is connected with the absorption vessels (k, n). The space behind the PbO_2 is filled with silver gauze, which ends in a wire that fits exactly in the arm of absorber (k); this facilitates transport of the water formed.

b. *For substances containing no nitrogen*

The tube is 75 cm long. The PbO_2 part is left out. For the rest, filling and construction are the same as described under a.

The absorption train consists of two vessels (k and n). The U-tube contains Dehydrite, the right leg coarse pieces, the left leg fine grains (obtained by sieving). The vertical tube (n) contains Ascarite from the bottom to just past the fused-in inner tube, and Dehydrite on top. To prevent cloggings, the Ascarite is mixed with dehydrite (5 : 1). The fillings are kept in place and separated from each other by wads of glass-wool. The absorption vessels are interconnected by glass capillaries provided with (normalised) ground joints and glass hooks for metal springs. The ground joints and cocks are treated with silicon grease (Dow Corning No. 4 ignition sealing compound), which remains viscous when moderately warmed.

PROCEDURE

The combustion is carried out with an air rate of about 1500 ml per hour, which can be adjusted with a manostat and measured by a capillary – flowmeter (a). The absorbers (k and n) are cleaned thoroughly: the grease is removed from the outside of the ground joints with a cotton cloth moistened with pure ether, and from the inside with a thin metal wire with a wad of cotton-wool, also moistened with ether. Then the whole absorber is wiped with a cloth with ether and finally with a dry cloth. Cleaning should take place very carefully. Then they are suspended on a rack in a desiccator that is not entirely closed and contains a layer of water (15 minutes, to eliminate electrostatic charges). Only then are they placed in the balance case and weighed after ten minutes against tare vessels of the same shape, filled with pumice and loaded to about the same weight as the actual vessels. Shortly before weighing, the cocks in tare vessel and actual vessel are opened for a moment, to ensure that in both vessels the (nearly equal) quantities of air have the same pressure. The difference in weight is determined accurately by rider weighing (0.05–0.1 mg). The tare vessels are subjected regularly to the same cleaning and are kept in the moist desiccator.

When sections b, f, g and h have reached the desired temperature (Chromel P-Alumel thermocouples), the vessels are connected to the quartz tube. The sample, weighed into the *platinum* boat by the method of swings, is placed in the middle of section e and the combustion can be started. Volatile samples are weighed in capillaries or in small quartz vessels filled with diatomaceous earth[27] (which is far more convenient). Section d is raised to 700° C and the temperature of section e is raised gradually (a variable transformer is very useful in this case) and adjusted so that 50 mg are burnt in 20–30 minutes. Then the tube is purged for 20 minutes, while section e is raised to about 850° C. The absorbers are disconnected, cleaned and weighed.

EXPERIMENTAL

Weighing takes place on an analytical balance with a sensitivity of 0.25 mg per scale division; for further details on the technique of weighing see [21] or [22]. Per 8-hours' working day one man can regularly carry out 8 analyses, especially when two sets of apparatus are used simultaneously.

Precision and accuracy

From series of analyses of some very pure substances the standard deviation was calculated (Table I, ± 0.1 % H and ± 0.2 % C). Calculations show that the greater part of these values can be explained by errors in the weighings of the absorbers and the sample.

TABLE I

Substance	Empirical formula	Number of analyses	Theory		Found		Standard deviation	
			% H	% C	% H	% C	% H	% C
n hexadecane	$C_{16}H_{34}$	6	15.14	84.86	15.11	84.85	0.09	0.10
tetraphenylmethane. .	$C_{25}H_{20}$	6	6.29	93.71	6.28	93.58	0.06	0.15
triphenylethane . . .	$C_{20}H_{18}$	5	7.02	92.98	7.04	92.99	0.08	0.09
benzoic acid	$C_7H_6O_2$	6	4.95	68.84	4.96	68.70	0.06	0.18
S-benzylthiuronium HCl	$C_8H_9SN_2Cl$	3	5.47	47.40	5.25	47.48	—	—
m-Cl nitrobenzene . .	$C_6H_4ClNO_2$	2	2.56	45.74	2.43	45.88	—	—
p-nitrobenzoic acid . .	$C_7H_5NO_4$	3	3.02	50.30	2.92	50.16	—	—
p-Cl benzoic acid . . .	$C_7H_5ClO_2$	3	3.22	53.69	3.21	53.60	—	—
Sulphonal	$C_7H_{16}S_2O_4$	3	7.07	36.82	6.94	36.78	—	—
Melamine	$C_3H_6N_6$	3	4.79	28.57	4.80	28.42	—	—
completely hydrogenated gas oil.		4	13.19[*]	86.81[*]	13.15	86.88	—	—

[*] Values found by applying a very accurate macro procedure.

DISCUSSION

With one set of absorbers about 20 analyses can be carried out. The advantage of the electrical sample heater used is that warming up and cooling is effected rapidly. It is preferable to gas heating, because it requires much less attention. The quartz tube in this part soon becomes opaque and in some places even brittle in the long run. According to our experience, however, the life is determined by the tube filling; when this has been used up, after 100–150 analyses, a complete new sample part is welded on to the tube. The replacement of the lead chromate by silverorthovanadate is felt as a real improvement. Besides, the consumption of the tube filling can be checked on this Ag_3VO_4, the original yellow-orange colour of which changes to dark brown.

SUMMARY

After a brief discussion of the subdivision of elementary analysis into micro-, semimicro- and macro-classes, the standard analytical methods for the principal elements are dealt with summarily, with special reference to important developments of recent years. Next, some remarks are made on the accuracy of analytical results. Finally, in an Appendix, a description is given of a semimicro-method for the determination of carbon and hydrogen, which for some considerable time has been in regular use at the Laboratory of the N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.

RÉSUMÉ

Après une brève discussion sur la subdivision de l'analyse élémentaire en micro-, semimicro, et macro-méthodes, on expose brièvement les méthodes analytiques habituelles pour doser les principaux éléments en se référant spécialement à leur développement, important pendant ces dernières années.

Ensuite on fait quelques remarques au sujet de la précision des méthodes analytiques. Enfin, on décrit une semi-microméthode pour le dosage de carbone et d'hydrogène, méthode appliquée régulièrement depuis longtemps dans le laboratoire de la "N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij".

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer kurzen Diskussion der Unterteilung der Elementaranalyse in Mikro-, Halbmikro- und Makroklassen, werden die analytischen Standardmethoden für die Hauptelemente zusammenfassend behandelt, mit besonderer Verweisung nach den bedeutenden Entwicklungen der letzten Jahre. Danach werden einige Bemerkungen über die Genauigkeit analytischer Resultate gemacht. Schliesslich wird im Anhang eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff beschrieben, die seit längerer Zeit im Laboratorium der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij regelmässig angewandt wurde.

REFERENCES

[1] V. A. ALUISE, R. T. HALL, F. C. STAATS, AND W. W. BECKER, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 347.
[2] E. W. BALIS, H. A. LIEBHAFSKY, L. B. BRONK, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 56.
[3] A. E. BEET AND R. BELCHER, *Fuel in Science and Practice*, 19 (1940) 42.

[4] R. Belcher and C. E. Spooner, *Ind. Chemist*, 19 (1943) 653.
[5] R. Belcher and C. E. Spooner, *J. Chem. Soc.* (1943) 313.
[6] W. Brown, BIOS *Final Report*, No. 715, Item No. 22.
[7] K. Bürger, a. *Angew. Chemie*, 54 (1941) 479; b. *Die Chemie*, 55 (1942) 245; c. *Die Chemie*, 57 (1944) 25.
[8] K. Bürger, *Chem. Fabrik*, 13 (1940) 305.
[9] R. O. Clark and G. H. Stillson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 520.
[10] A. Dombrowski, *Mikrochemie*, 28 (1940) 136.
[11] P. J. Elving and W. R. Mc. Elroy, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 660.
[12] P. J. Elving and W. B. Ligett, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 449.
[13] D. J. Gibson and T. H. Caulfield, *Mikrochemie*, 17 (1935) 262.
[14] H. Gysel, *Helv. Chim. Acta*, 22 (1939) 1085.
[15] E. B. Hershberg and G. W. Wellwood, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 303.
[16] E. W. D. Huffman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 53.
[17] G. Ingram, *Analyst*, 69 (1944) 265.
[18] G. Ingram, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 175.
[19] A. Lacourt, Ch. T. Chang, R. Vervoort, *Bull. soc. chim. Belg.*, 50 (1941) 67.
A. Lacourt, Ch. T. Chang, *Bull. soc. chim. Belg.*, 52 (1943) 157.
[20] H. ter Meulen, *Rec. trav. chim.* 41 (1922) 509.
H. ter Meulen and J. Heslinga, *Nieuwe Methoden voor Elementairanalyse*, W. D. Meinema, Delft 1930.
[21] J. B. Niederl, V. Niederl, R. H. Nagel, and A. A. Benedetti-Pichler, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 412.
[22] J. B. Niederl and V. Niederl, *Micromethods for quantitative organic analysis*, J. Wiley and Sons, New York 1941.
[23] H. A. Pagel, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 344.
[24] E. J. Poth, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 521.
[25] F. Pregl-H. Roth, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, J. Springer, Berlin 1935.
F. Pregl-J. Grant, *Quantitative organic microanalysis*, J. and A. Churchill Ltd., London 1945.
[26] M. Schütze, *Z. anal. Chem.*, 118 (1939) 241.
[27] M. G. Sevag, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1 (1929) 16.
[28] E. Stehr, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 513.
[29] O. E. Sundberg and G. L. Royer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 719.
[30] D. D. Tunnicliff, E. D. Peters, L. Lykken, and F. D. Tuemmler, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 710,
[31] J. Unterzaucher, *Ber.*, 73B (1940) 391.
[32] D. D. Wagman and F. D. Rossini, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 32 (1944) 95.
[33] W. Zimmermann, *Mikrochemie*, 31 (1943) 149.
[34] W. Zimmermann, *Mikrochemie*, 31 (1943) 42.
[35] W. Zimmermann, *Mikrochemie*, 31 (1943) 15; *Z. anal. Chem.*, 126 (1943) 209.
[36] W. Zimmermann, *Z. anal. Chem.*, 118 (1939) 258.

Received April 1 st, 1948

DISCUSSION

Mr N. Strafford (Manchester): Zimmermann claims that with his automatised Dumas apparatus one operator can carry out 25 tests per day. This would appear to be tiring work if carried out day by day. It would be interesting to have the author's and other people's views on the matter.

Reply: Zimmerman's automatisations may be considered sufficiently thorough to allow 25 Dumas analyses per day when several equipments can be operated simultaneously. However, a day by day performance of this kind will be very tiring indeed.

Dr A. H. W. Aten Jr (Amsterdam): What method is best for small quantities of sulphur? Fusion proves unsatisfactory.

Reply: Dry combustion from a tube with a widened sample part to accommodate a large boat may give complete satisfaction.

Dr J. P. W. A. **van Braam Houckgeest** (Amsterdam):
1. What is the author's experience with **Schütze**'s method for the direct determination of oxygen?
2. Is there any indication about the cause of the high blank values?

Reply: Although I have no direct experience with this method myself, I know that the influence of the silica tube is recognized as a probable source of the high blank values ($SiO_2 + C \rightarrow SiC + O_2$).

Dr A. J. **Ham** (Chester): In the direct determination of oxygen, what material is preferred for the construction of the tube containing the carbon at 1100° C?

Reply: Quartz. Dr H. A. J. **Pieters** made an additional remark concerning the work in progress in the Central Laboratories of the Netherlands State Mines on the subject of a different material for the tube containing the carbon. Dr **Pieters** hopes to publish the results shortly.

Mr J. A. **Reynolds** (Chester): **Niederl and Niederl** employ two different apparatus for the determination of carbon and hydrogen; one for nitrogen-containing compounds (the universal filling) and one for nitrogen-free compounds. Only in the former apparatus is PbO_2 present. Has the author any statistics concerning the use of both apparatus for nitrogen-free compounds?

Reply: In general, results obtained with the universal filling are to be considered inferior to those obtained with the filling in which PbO_2 is omitted. In particular, when changing over from substances high in hydrogen to substances low in hydrogen, the latter figure for hydrogen will be in excess, and vice versa.

Dr J. **Smittenberg** (Amsterdam): What is the author's experience with the apparatus for carbon and hydrogen determinations of the Precision Scientific Co.?

Reply: The apparatus has many advantages, because for instance, the combustion itself, the temperatures of the combustion sections and the gas velocities are very easily controlled. Preliminary experiments have shown that the use of two gas streams (air and oxygen) is not strictly necessary. At the elevated temperature of 850° C for the copper oxide section, the oxygen stream may be omitted. Owing to the higher temperature quartz combustion tubes had to be used instead of combustion tubes made from Corning Pyrex glass No. 172.

At the moment the apparatus is operated in complete concordance with the procedure given in the Appendix of the article. The apparatus gives high satisfaction.

In connection with a remark made by the author that the **Ter Meulen** hydrogenation methods have in general found little acceptance, mainly due to the rapid poisoning of the nickel catalyst.

Dr F. **Dahmen** (Amsterdam) asked in which cases the nitrogen determination of **Ter Meulen** was not satisfactory. He remembered that difficulties with nitro compounds could be overcome by using a nickel catalyst with about 10% of ThO_2 and, moreover, by mixing the sample with nickel catalyst and adding some solvent dropwise in order to distribute the sample over the catalyst. Good results could be obtained in this way.

Reply by H. A. J. **Pieters** (Geleen): In many cases the determination of nitrogen by the **Ter Meulen** method is preferable owing to its rapidity and simplicity. In other cases the Kjeldahl or the Dumas method may be preferred. It must be considered advantageous when all three methods can be applied.

Dr W. **Roman** (Manchester): We are interested in the estimation of very small quantities of sulphur of the order of 0.001 % or less in very volatile liquid compounds. Which method can best be used, both regarding accuracy and volatility?

Reply: Regarding volatility, lamp methods will prove satisfactory. Regarding accuracy, a turbidimetric determination of the sulphuric acid formed on combustion will be advantageous.

THE MASS SPECTROMETER AND SOME CHEMICAL APPLICATIONS

by

J. KISTEMAKER
F.O.M.; Zeeman Laboratory, Amsterdam (Netherlands)

I. THE INSTRUMENT

The suddenly developed need for high-quality aviation gasoline, synthetic rubber and rapid determination of the composition of hydrocarbon mixtures, all of them having a vital relation to the success of the American war effort, gave impetus to the task of finding improved means for quick analyses. Except valuable developments on methods as fractional distillation and infra-red and ultra-violet absorption the mass spectrometer is a new and valuable method in the analysis of such problems.

The mass spectrometer, as the name implies, is an instrument in which ion streams of different masses can be separated and measured in a manner that permits both qualitative and quantitative measurement of the components of a gas mixture. The gas to be analysed is ionised in an ion-source, most frequently by electron impact (the so-called NIER-type ion-source[1]). By closely controlled electric fields in the ion-source, and magnetic in the analysing region, the ions are caused to move through the tube so that each stream of ions of different mass can be focused successively on an exit slit at the end of the tube. There they impinge upon a target plate and give up their charge. This charge loads the input grid of an electrometer tube, which forms part of a d.c. amplifier (it seems probable that also a.c. amplifiers could be used).

Fig. 1 is a schematic illustration of this apparatus which will serve to illustrate the essential principles involved in mass spectrometers used to-day for routine analytical work. The tube is evacuated continuously by means of a diffusion pump (pressure in the analyser tube 10^{-6} mm Hg) and the sample flows through the ion-source (the part above the slit S_2) at a working pressure of 10^{-4} mm Hg. The electrons emitted by the filament in the room 3 are accelerated with about 100 volts, enter the ionisation region between the slits S_6 and S_7, and are then captured in the trap 7. The ions formed by electron impact on the neutral gas molecules in the region below plate 5 are repelled by the slight positive voltage on this plate (about 25 volts). A small fraction of them passes the slit S_1 and is then accelerated by a rather strong electric field (500–5000 volts) between the plates 4 and 6. Conventionally plate 6 is at ground potential and plate 4 is positive charged. The size of the ion beam so entering the analyser tube is determined by the slits S_1 and S_2.

The internal surface of the analyser tube is grounded to provide effective electrostatic shielding for the beam as well as to prevent disturbing charges on the walls. For this purpose the analyser tube is constructed of non magnetic metal or of an internally metallised glass tube. The curved portion of the analyser is situated between the pole pieces of an electromagnet, or, more recently used, a permanent Alnico magnet. The field of this magnet, which is perpendicular to the paper and has a strength of 2000–6000 Gauss, deflects the ion beam, whereas the radius of curvature R of the ions is given by the formula:

$$R = \frac{1}{H}\sqrt{\frac{2VM}{e}}$$

in which H = magnetic field strength
V = accelerating voltage
M = the mass of the ion
e = charge of the ion

By appropriate adjustment of H and V every ion may be focused on the exit slit S_3, passing through it to the ion collector I.

To get a stable current out of the amplifier, indicating a reproducing abundance of the gas components, very good stabilisation of the accelerating tensions, of the magnetic field, of the electron emission of the filament and of the amplifier is required. For an instrument designed to handle the usual analytical problems a constancy in the

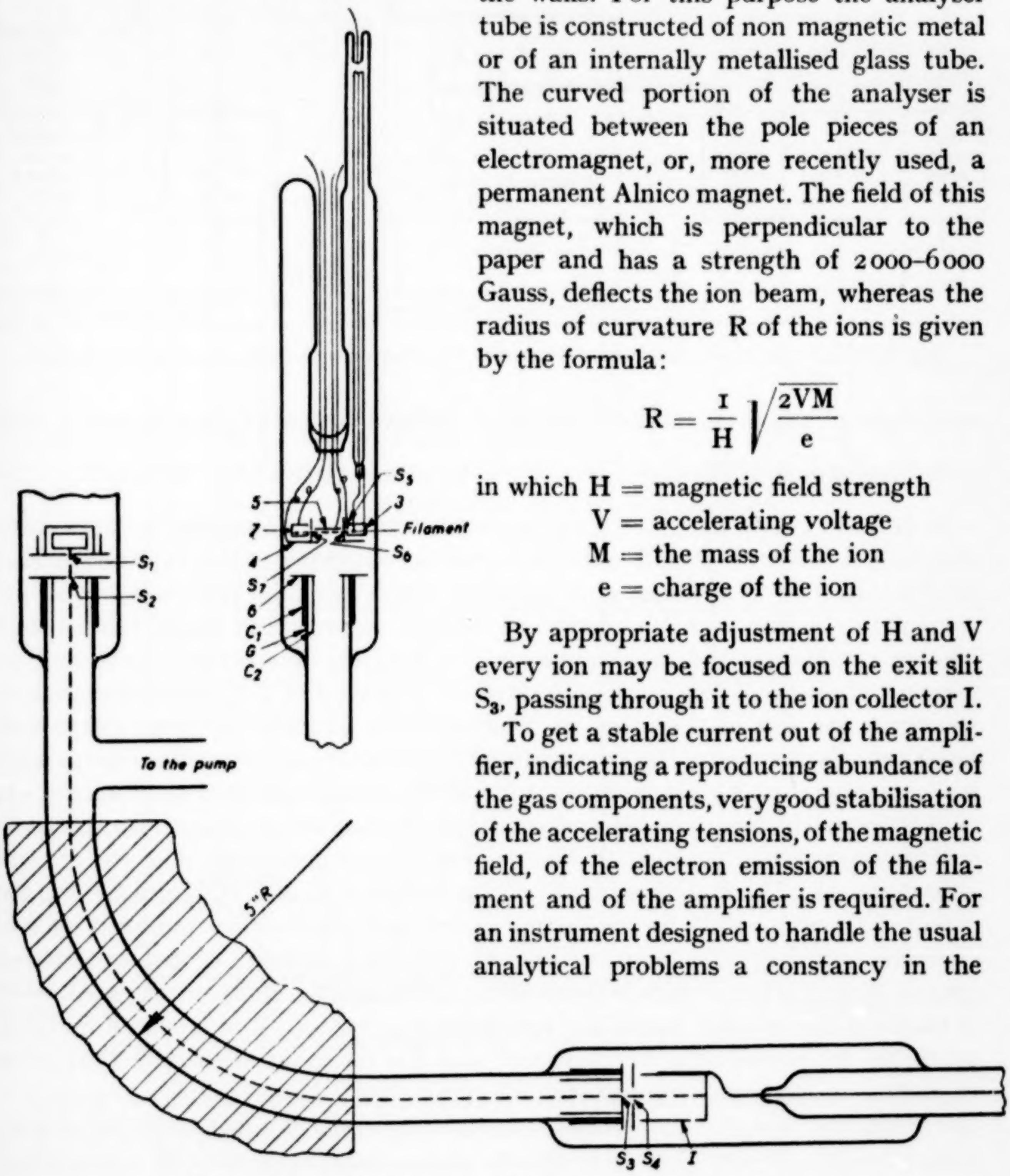


Fig. 1. Schematic diagram of the mass spectrometer tube

References p. 531.

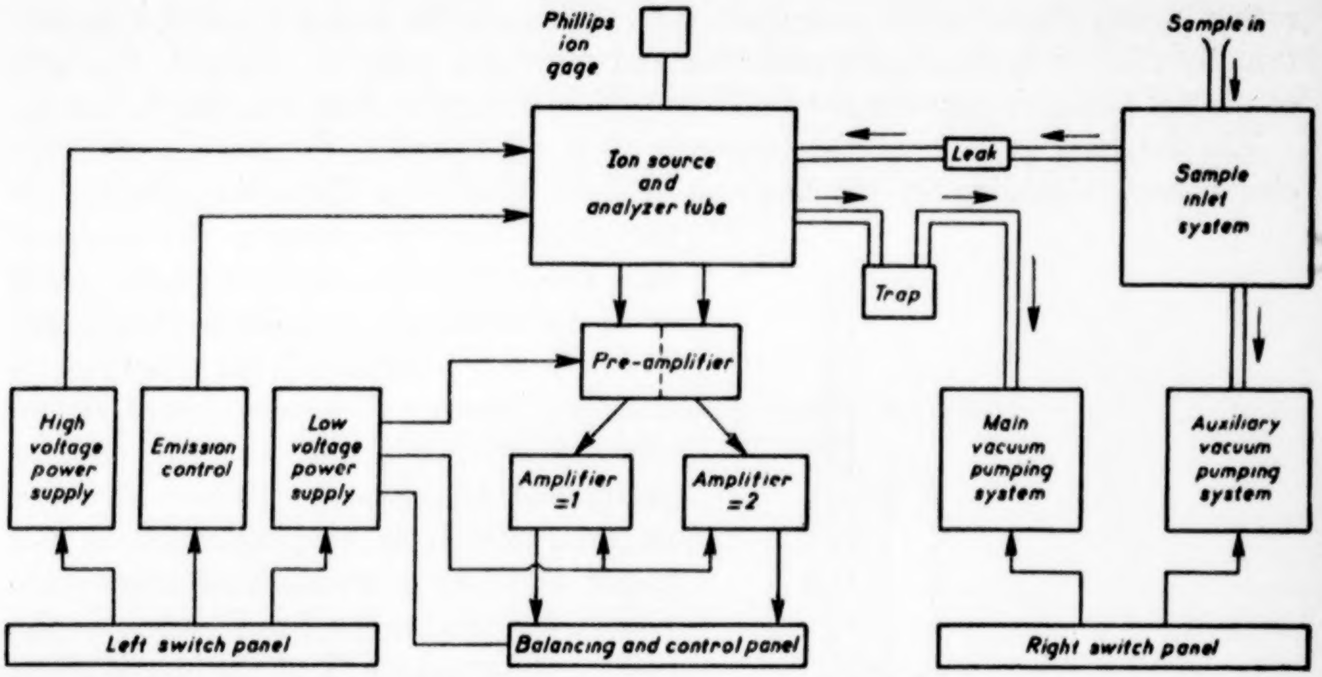

Phillips ion gage
Sample in
Ion source and analyzer tube
Leak
Sample inlet system
Trap
Pre-amplifier
High voltage power supply
Emission control
Low voltage power supply
Amplifier =1
Amplifier =2
Main vacuum pumping system
Auxiliary vacuum pumping system
Left switch panel
Balancing and control panel
Right switch panel

Fig. 2. Schematic block diagram of Consolidated-Nier isotope ratio mass spectrometer

accelerating voltage should be maintained of about one part in five thousand, and in the magnetic field ($R \sim \frac{1}{H}$, but $R^2 \sim V$) of one part in ten thousand.

In order to get an idea on the requirements for the d.c. amplifier we may state that the ion currents encountered with a mass spectrometer of this type are seldom greater than 3.10^{-10} ampères, and generally much less than this value. It is important to measure each ion current accurately, regardless of magnitude so that relative abundances and mass ratios may be precisely determined. To be able to measure the ratio of two mass peaks with an accuracy of 1 %, when one peak is 500 times the size of the other we must have an amplifier of great range and sensitivity. In the case of the tracer dilution method in chemistry this is frequently the case however. An electrometer tube with a zero stability of 10^{-15} ampères is required then. In Fig. 2 we see a schematic block diagram of an isotope ratio mass spectrometer (type Consolidated-Nier), which gives a good scheme of the general apparatus also. The ion currents of two ion beams, *e.g.*, of $C^{12}O^+_2$ and $C^{13}O^+_2$, are collected simultaneously by means of a double exit slit and are amplified by two separate amplifiers. The larger of the two amplified currents is then attenuated manually with a set of decade resistors on the balancing and control panel, until it balances the smaller separately amplified ion current. This is a null method, controlled by means of a microammeter and has the great advantage that other variations in the mass spectrometer are eliminated.

For effective use of the mass spectrometer in chemistry a fast recording system is a necessity. The problem is to obtain a large amount of data in a very short time and to measure accurately currents which differ greatly in magnitude. All mass spectrometer operation is marked by a passing of the ion beams across the exit slit S_3 in Fig. 1. This operation is mostly affected by changing the accelerating tension manually or by a sweep system, but can also be obtained by changing the magnetic field strength.

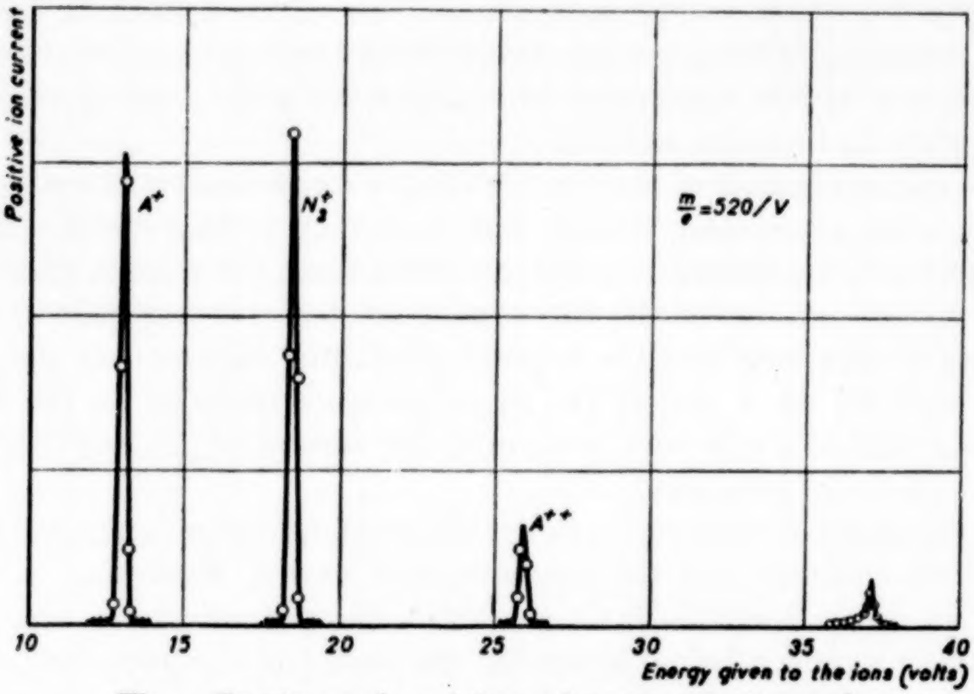


Fig. 3. Spectrum of a mixture of argon and nitrogen[4]

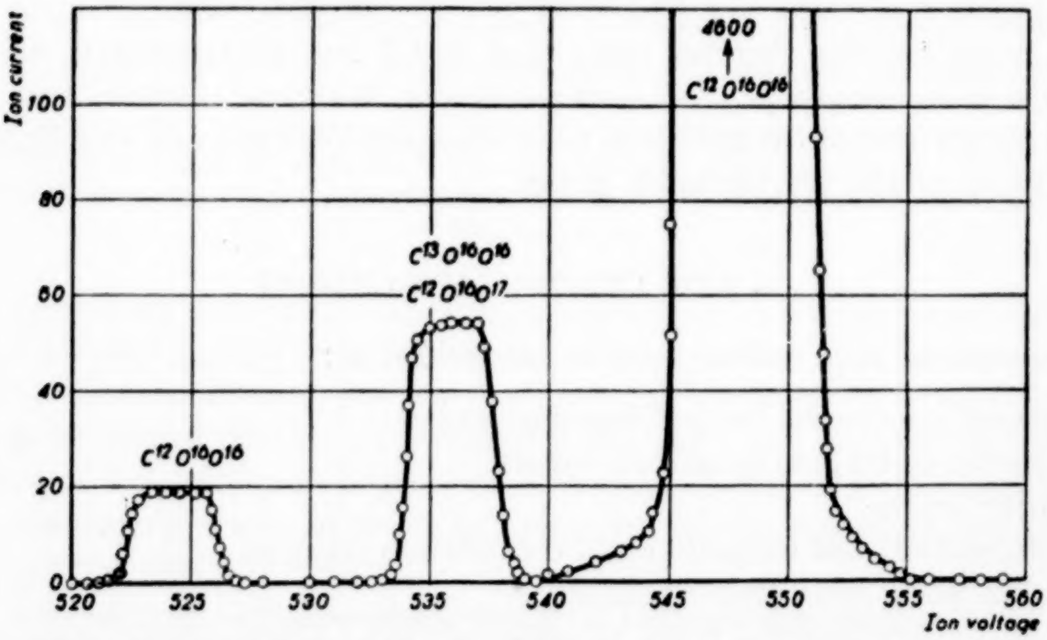


Fig. 4. Mass spectrum of CO_2 showing the carbon and oxygen isotopes[5]

Among the different types, WASHBURN, WILEY, AND ROCK[2] introduced a method with four galvanometers, with four different sensibilities. Via the galvanometer mirrors four light beams automatically recorded the amplified ion current on a rotating roll covered with photographic paper. This system has a very great sensibility range, always one of the galvanometers registrating on the limited roll in a favourable size.

The Fig. 3, representing the mass spectrum of a mixture of argon and nitrogen[4], gives an idea about the results of this method with one galvanometer, for a simple gas mixture. For quick routine analyses the slits of the apparatus are chosen a bit wider, resulting in broader tops in the mass spectrum which are then more easily measured. This is represented in Fig. 4, showing the mass spectrum of CO_2, with its carbon and oxygen isotopes[5].

Another method is that of SIRI[3] modulating over the constant ion accelerating potential a small alternating tension with frequency ν. This causes a sweep of a certain number of ion beams over the exit slit, ν times per second. If one puts the amplified output tension of the mass spectrometer over one pair of deflecting plates in an oscillograph, and the original alternating tension over the other pair of plates, then we see a part of the mass spectrum recorded on the fluorescent screen. This method seems very favourable for automatic gas analyses in case of continuous chemical processes.

A third recording method we see in the Westinghouse type[6] where the ion energy is maintained constant and the magnetic field varied. Recording is done by a Leeds & Northrup Speed-O-Max recorder[7, 8], the potentiometer regulating the magnetic field strength being driven by the motor of the recording chart. The recording pencil is driven by the ion current on the mass spectrometer target, via a d.c. amplifier of course. This recorder is very complicated in its range shifting system, many limiting switches being used, but it has the favourable side that it is possible to measure a peak as soon as the pen has traced over its top, without waiting for the rest of the spectrum to be scanned. We need not wait here for the development of the photographic paper.

2. SOME CHEMICAL APPLICATIONS

The numerous applications may be subdivided in:

1. General gas control in continuous processes
2. Analyses of organic gases and vapors
3. Purity control
4. Determination of ionisation and dissociation energies
5. Tracer work using stable isotopes

Although tracer work is certainly one of the most promising branches, we will limit ourselves here to the first four subjects and mention a single example.

1. The general gas control we will illustrate with a mass spectrum of a simple gas mixture of argon and nitrogen (Fig. 3)[9]. The positive ion current is plotted as a function of the ion accelerating voltage, whereas the magnetic field was constant. The relative heights of the A^+ and N^+_2 peaks would provide a measure of the

amount or argon and nitrogen in the original sample. It should be recognized, however, that equal heights of these peaks do not indicate equal amounts of the two components. The ionisation efficiencies of different substances vary greatly. At the same pressure and electron current a different number of ions is formed in argon and nitrogen. And there is one effect more, *viz.*, the rate at which both gases pass through the capillary leak, used to admit the sample to the ion source, differ because of the difference in mass, giving a concentration shift. Therefore it is necessary to calibrate with some well known mixtures of both components, which makes an analysis to an accuracy of one percent easily possible in the case of an unknown mixture.

This simple example is an illustration of many various possibilities in the case of continuous processes, also if many more components or impurities are possible.

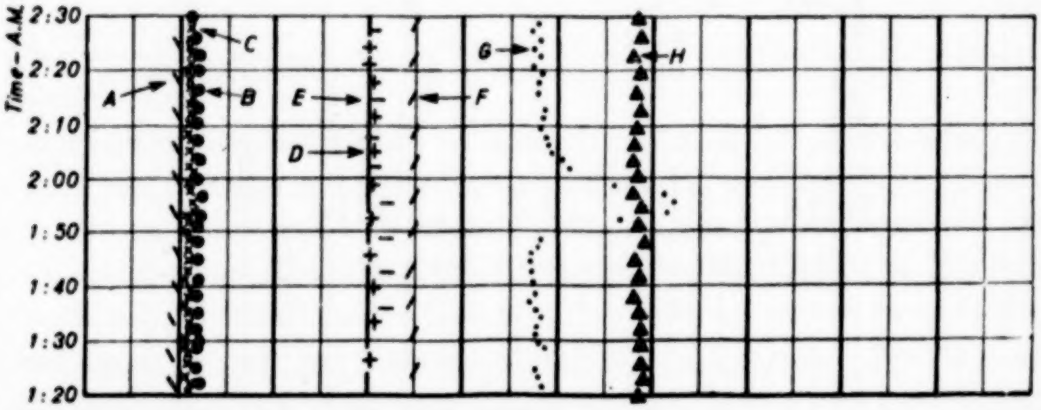


Fig. 5. Section of typical chart obtained with process-stream recording mass spectrometer at UF_6 gaseous diffusion plant: A. Amplifier zero; B. Oxygen, mass 32, 0.2 %; C. Nitrogen, mass 14, 6.0 %; D. Hydrogen fluoride, mass 20, 2 %; E. Carbon dioxide, mass 44, 0.1 %; F. Fluorocarbon fragment, mass 69, 0.2 %; G. Nitrogen, mass 28, 6 %; H. Total gas flow to spectrometer as measured by PIRANI gauge flow meter. Note surge of nitrogen gas occurring at 1 : 55 a.m.

Of the general advantages of a recording mass spectrometer over other instruments we may mention its ability to measure each component of the process stream, its negligible consumption of gas (ca. 10 mm^3 per minute), its nearly immediate response to changes in the composition of the gas and its continuous automatic recording of the principal components of the gas stream. The first large scale use of the mass spectrometer in this way mas made in the Oak Ridge uranium separation gaseous diffusion plant[10].

Fig. 5 shows a section of a recording chart. This spectrometer only recorded the six mass peaks indicated, and moreover the amplifier zero and the total gas flow to the spectrometer. The UF_6 had been removed chemically as it covers the surfaces in the ion source with an isolating layer.

2. Much more complicated is the analysis of organic gases. Especially hydrocarbons have been studied. These complex molecules are not simply ionised, but the dissociation products are of much more importance. The appearance proba-

bility of the different dissociation products is in close connection with the electron energy at the impact moment, and we will understand that it is therefore of high importance to keep all ion source data exactly constant (electron energy, gas pressure, auxiliary magnetic field). Although the gas mixture may have only two components the mass spectrum can exist of many masses, all of them representing ionised fragments of the destructed molecules. These spectra reproduce very well however and therefore can be considered as finger prints if circumstances are only the same. This is illustrated by Fig. 6 and Table I. In Fig. 6 we see comparative parts of the mass spectra obtained for isobutane and normal butane. Since so many of the available mass numbers are occupied by the fragments due to one molecule, in a mixture of similarly complicated molecules, as the isomeres of one molecule always are, there will be an overlapping and perhaps for most of the components there will be no unique mass to measure. In general it is easier to detect a small amount of a heavy component than vice versa, since the fragments are always lighter than the parent molecules.

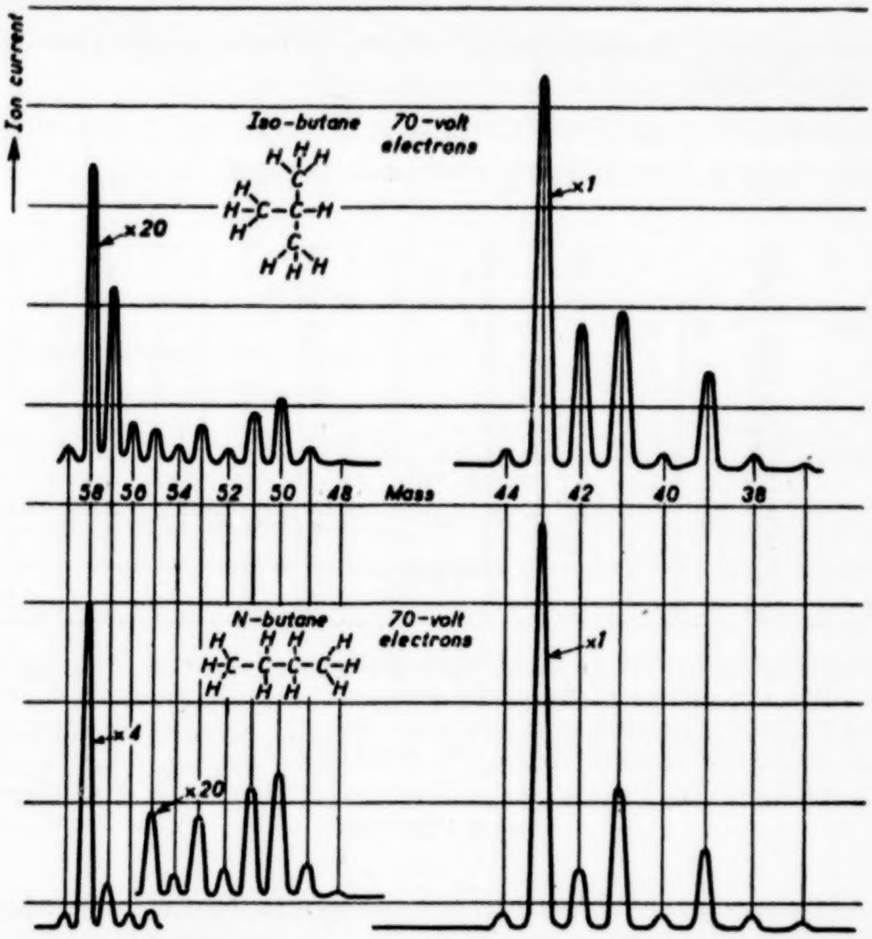


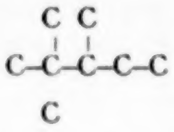
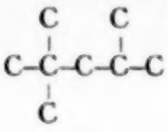
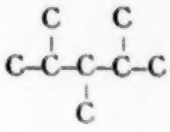
Fig. 6. Portions of the mass spectra of iso-butane and normal butane

Very illustrating is also the case of (2, 2, 3), (2, 2, 4) and (2, 3, 4) trimethylpentane[11], which we see in Table I.

In the 2nd, 3rd and 4th column we see the ion currents expressed in the same

TABLE I

IONISATION PRODUCTS OF C_8 PARAFFINES

Mass	 $\begin{matrix} & C & C & & \\ C- & C- & C- & C- & C \\ & C & & & \end{matrix}$	 $\begin{matrix} & C & & C & \\ C- & C- & C- & C- & C \\ & C & & & \end{matrix}$	 $\begin{matrix} & C & & C & \\ C- & C- & C- & C- & C \\ & & C & & \end{matrix}$
114 $(C_8H^+_{18})$	0.1	0.02	0.3
99 $(C_7H^+_{15})$	3	5	0.1
85 $(C_6H^+_{13})$	3	0.02	0.05
71 $(C_5H^+_{11})$	1	1	40
57 $(C_4H^+_9)$	70	80	9
43 $(C_3H^+_7)$	15	20	50

units, so that we can compare all numbers, these giving the relative abundances of the respective ions.

There are many interesting things to observe in Table I, *e.g.*, the small number of $C_8H^+_{18}$ ions. Apparently the destruction probability for these heavy molecules is very high. From the abundance of the $C_7H^+_{15}$ ion we see immediately that the quaternair C atom gives a weak place in the molecule. That the isomerisation in (2, 2, 4) and (2, 3, 4) trimethylpentane is rather difficult we see from $C_6H^+_{13}$, etc.

From these facts we see that the reproducibility of the mass spectra originates from the physical structure of the parent molecules. It is important however to avoid thermally dissociating the molecule by the heat from the filament; to get a reproducible mass spectrum all the dissociation must be due to electron impact. For this reason an oxide-coated filament may be used.

We can now understand how to determine the composition of *e.g.*, a gas mixture with 12 components. Therefore we must know (resp. guess) the presence of these 12 components beforehand, and we must know their structure. If the mass spectrum of each of these components (pure) is known under well known calibration conditions, we can deduce the composition of the sample supposing that the mass spectrum of the sample is a linear superposition of 12 calibration spectra. Indeed we can predict immediately from Table I and Fig. 6, that many peaks are the sum of many small mass peaks belonging to various components. We will have to solve in our example 12 linear simultaneous equations with 12 unknowns. The 12 known constants are the heights of 12 peaks from the sample spectrum. The coefficients are determined by the corresponding peak-heights for each of the pure components with calibration. The unknowns are the volume percentages of the components in the sample. For control a 13th peak can be used. To solve these enormous determinants special electrical computers are available.

The combination of computer and mass spectrometer results in a chemical analysis of complicated hydrocarbon mixtures (as far as 8 C atoms) which is about

References p. 531.

ten times quicker than formally. The accuracy of the analysis is about 1 %.

3. For detection of impurities in a gas atmosphere the mass spectrometer is ideal. One application has been the testing of the purity of nitrogen used in annealing furnaces, primarily for traces of oxygen of the order of 0.001 %. The method has also been used to control the rare gas atmosphere in sealed-off electronic devices. At last during the war the spectrometer has been used in synthetic rubber production, controlling the purity of ethylbenzene, 0.003 % diethylbenzene being easily detected, which was impossible in any other way.

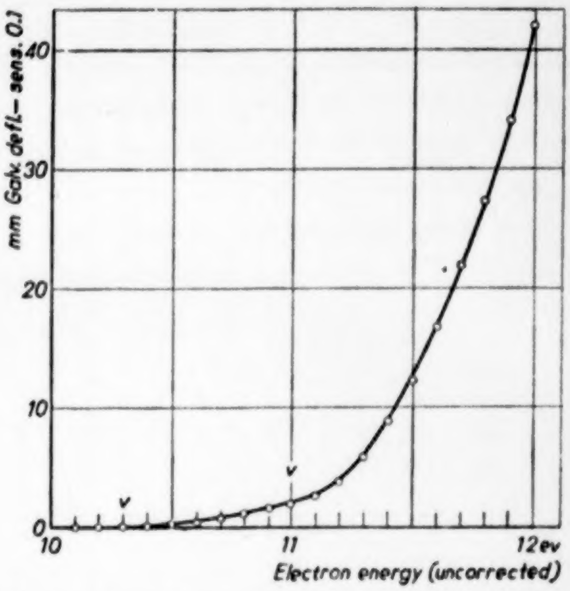
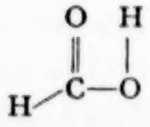


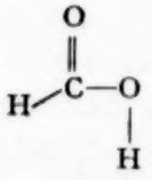
Fig. 7. Representative appearance-potential curve for $COOH^+$, used to determine the second appearance potential

4. That the determination of ionisation energies can sometimes give interesting conclusions on the structure of the parent molecule, we can see from recent experiments of MARINER AND BLEAKNEY[12] on formic acid monomer. In general this will always be the case where it is possible to investigate the vapor of a molecule, having bonds which are less accessible for spectroscopical or thermochemical investigations. The electron-impact studies of more than forty molecules have already been reported in literature. From Fig. 7 we see how MARINER AND BLEAKNEY found two appearance-potentials for the $COOH^+$ ion, *viz.*, at about 10.3 and 11.1 electron volt impact energy (uncorrected value). This shows that there may be two different parent molecules, and the investigators discuss the probability of formic acid having a *cis* and a *trans* form, according to



cis

and



trans

the *cis* form being the most stable, and appearing in far the highest abundance (ca. 90 %). So the *cis* form would correspond to the highest appearance potential for $COOH^+$.

Studying the chemical structures and processes in organic and biologic chemistry by means of stable isotope tracers, using a mass spectrometer as analysing instrument, shows the apparatus in utmost utility. Treating this subject would take too much space however.

SUMMARY

The present state of development of the mass spectrometer as a suitable and convenient tool in analytical chemistry is schemed. A brief description is given of the headlines of the spectrometer and of the various recording systems.

A number of simple chemical applications are given which may be subdivided in:

1. General gascontrol in continuous processes;
2. Analyses of organic gases and vapors;
3. Purity control;
4. Determination of ionisation and dissociation energies.

RÉSUMÉ

L'état actuel de développement du "spectromètre de masse", comme instrument approprié et pratique dans la chimie analytique a été présenté.

Une brève description des parties principales de ce spectromètre et des divers systèmes d'enregistrement est donnée.

Un certain nombre de ses applications simples en chimie est indiqué. Ces applications peuvent être subdivisées comme suit:

1. Contrôle général des gaz dans les procédés continus;
2. Analyse des gaz et vapeurs organiques;
3. Contrôle de pureté;
4. Détermination des énergies d'ionisation et de dissociation.

ZUSAMMENFASSUNG

Der heutige Stand der Entwicklung des Massenspektrometers als geeignetes und nützliches Werkzeug in der analytischen Chemie wird skizziert. Eine kurze Beschreibung der Hauptpunkte des Spektrometers und der verschiedenen Registriersysteme wird gegeben.

Eine Reihe einfacher chemischer Anwendungen wird angegeben, die unterverteilt werden können in:

1. allgemeine Gaskontrolle bei kontinuierlichen Prozessen;
2. Analyse organischer Gase und Dämpfe;
3. Reinheitskontrolle;
4. Bestimmung von Ionisations- und Dissoziationsenergien.

REFERENCES

[1] A. O. NIER, *Rev. Sci. Instruments*, 11 (1940) 212.

[2] H. W. WASHBURN, H. F. WILEY, AND S. M. ROCK, *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1943) 541.

[3] W. SIRI, *Rev. Sci. Instruments*, 18 (1947) 540.

[4] TATE, SMITH, AND VAUGHAN, *Phys. Rev.*, 48 (1935) 525.

[5] J. A. HIPPLE, *J. Appl. Phys.*, 13 (1942) 551.

[6] J. A. HIPPLE, D. J. GROVE, AND W. M. HICKSON, *Rev. Sci. Instruments*, 16 (1945) 69.

[7] T. J. RHODES, *Industrial Instruments for Measurement and Control*, Mc Graw-Hill Book Comp., New York, N.Y. 1941.

[8] D. J. GROVE AND J. A. HIPPLE, *Rev. Sci. Instruments*, 18 (1947) 837.

[9] TATE, SMITH, AND VAUGHAN, *Phys. Rev.*, 48 (1935) 525.

[10] ALFRED O. NIER, *Proc. Nat. Electronics Conference*, Vol. 2 (1946).

[11] H. W. WASHBURN, H. F. WILEY, S. M. ROCK, AND C. E. BERRY, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 17 (1945) 74.

[12] T. MARINER AND W. BLEAKNEY, *Phys. Rev.*, 72 (1947) 798.

Received March 4th, 1948

DISCUSSION

Dr G. HALLIE (Geleen): Is working with the apparatus very difficult and does the apparatus need much servicing?

Reply: Training a scientific worker fully takes about three months. Training assistants for the daily routine work, however, takes about one to three weeks. For repair work or explanation of complicated results a scientific worker must be in the "background".

SECTION 2

Electrical methods

MODERN TRENDS OF POLAROGRAPHIC ANALYSIS

by

J. HEYROVSKÝ

Charles University, Prague (Czechoslovakia)

I. INCREASE OF PRECISION AND SENSITIVITY IN ROUTINE ANALYSIS

The chief advantage of polarographic analysis consists in its quickness. We may, *e.g.*, in metallurgical analysis, carry out the determinations of several components in ½ to 1 hour—including the preparation of the solution—with an accuracy to 1% of the absolute amount of the component (Fig. 1); a chemical analysis in such cases would often last days. It is the aim of a polarographer to simplify the preparation of the solution so as to carry it out in one vessel avoiding lengthy operations such as fusion, filtration, centrifuging or other separations, which would involve losses. Therefore "one-vessel-methods" were fostered by J. V. NOVÁK in his determination of nitrobenzene in anilin[1], by R. KRAUS AND J. V. NOVÁK in the analysis of zincblende (for Cu, Pb, Cd, Zn)[2] and of Sb in hard lead[3]. Recently it has been applied by M. SPÁLENKA[4] for the determination of Cr in steel: 1 to 2 g of the sample are exactly weighed and dissolved in conc. HCl in a 100 ml measuring flask, which is filled up to the mark. To carry out the "standard addition" for the quantitative determination, two exactly equal volumes, *e.g.*, 10 ml, of the solution are placed each into a measuring flask (for 100 ml) and to one of the flasks a known amount of an exactly prepared standard K_2CrO_4 solution is added, to serve as the standard addition. Next, to each flask 3 ml of a 30% H_2O_2 solution are added and under stirring 40 ml of 2n NaOH are dropped in; thus chromate is formed and H_2O_2 is decomposed on boiling. After cooling 3 ml of 0.5% gelatine are added and each flask is filled up to the 100 ml mark. Polarographic curves (Fig. 2) are recorded after the removal of oxygen. The chromate solution containing the standard addition shows a higher wave (h)

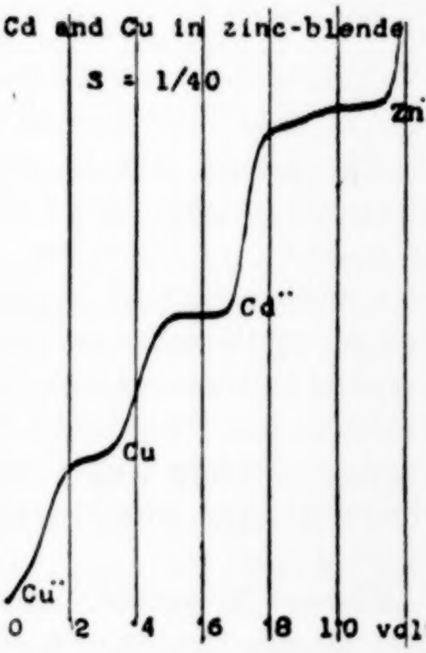


Fig. 1. Simultaneous determination of traces of Cu and Cd in zincblende.

References p. 541.

than that due to the sample alone (h_x); the amount x of Cr in the sample is then given by $x = \frac{a \cdot h_x \, 100}{(h - h_x) \cdot w}$ %, where a is the weight of Cr in the standard addition and w the weight of the sample.

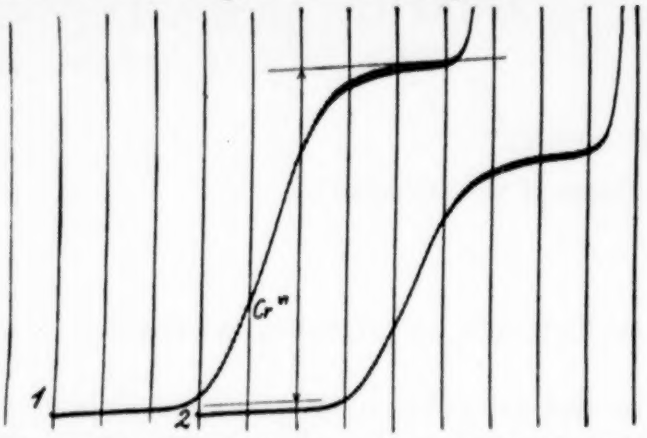


Fig. 2. The chromate wave due to Cr in steel. Curve 1 with the standard addition, curve 2 without the addition.

The quantitative determination according to the "standard addition" has the advantage over the "calibration curve", that it is carried out at room-temperature and at exactly the same condition of the solution so that relative losses due to adsorption, which are practically identical in both solutions, are also compensated.

Another recent "one vessel method" is that of M. Spálenka[5] for the determination of small amounts of Pb and Cd in copper, zinc, brass and bronzes. An alkaline cyanide solution is here used as the electrolyte, since it eliminates any wave of copper, zinc or iron. The sample is dissolved in conc. HNO_3 (1 : 1), is diluted to a certain volume and an exact volume of the solution (20 ml) is placed into a 100 ml measuring flask with the addition of an excess of 2 n NaOH (30 ml) and of 5n KCN, 0.5 NaOH (10–15 ml). After mixing, 1 ml of 0.5% gelatine and 2 ml of a fresh saturated Na_2SO_3 solution is added, the solution is made up to the 100 ml mark and a portion of it is polarographed at room-temperature (Fig. 3). Again applying the "standard addition" we may determine easily 0.05% of Pb and Cd in the sample and estimate traces of the order of 0.001%.

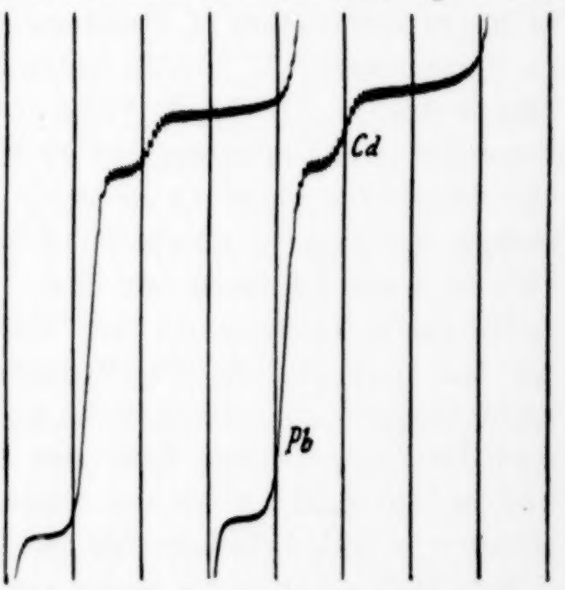


Fig. 3. Traces of Pb and Cd in brass; solution KCN + NaOH.

When still smaller amounts are to be determined, they have to be concentrated. This may be effected by simply evaporating the solution, *e.g.*, to find traces of metals (Cu, Zn) in distilled water (Fig. 4), or by extracting residues by dithizone[6]. A recent method consists in the use of ion-exchangers[7]: According to H. A. Cranston and J. B. Thompson traces of copper in powdered and fluid milk are determined after precipitating fats and proteins by addition of 4 ml 72% $HClO_4$ to 250 ml of milk and letting stand 30 min; 100 ml of the filtrate, containing all the copper as Cu^{++}, is neutralized with NH_3 to p_H 5 using 3 drops of cresolpurple as indicator (to gray-purple). The neutralized solution is passed through a column of Amberlite I R 100 acting as ion-exchanger. The Cu-ions are washed out by 40 ml of 6% HCl, the washes evaporated to dryness and dissolved in 5 ml of NH_3, NH_4Cl solution, in which Cu is polarographically determined. Around 1 γ per ml is found, which corresponds to 0.01 to 0.03% Cu in milk.

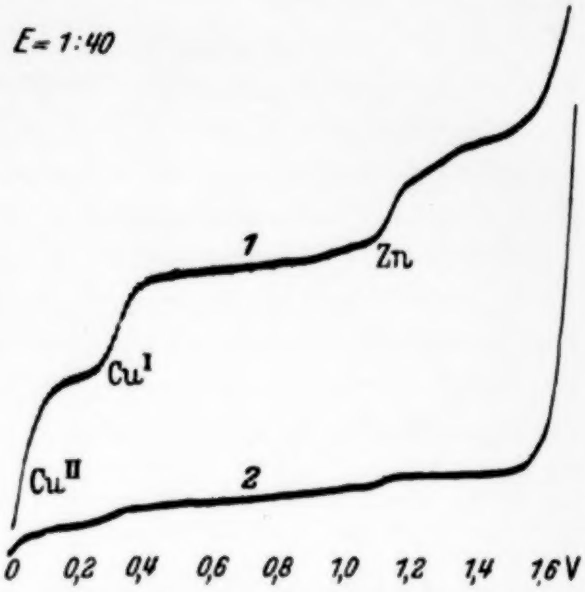


Fig. 4. Traces of Cu and Zn in distilled water. Curve 1 the solution of the residue after evaporation (concentrated 250 times); curve 2 blank test.

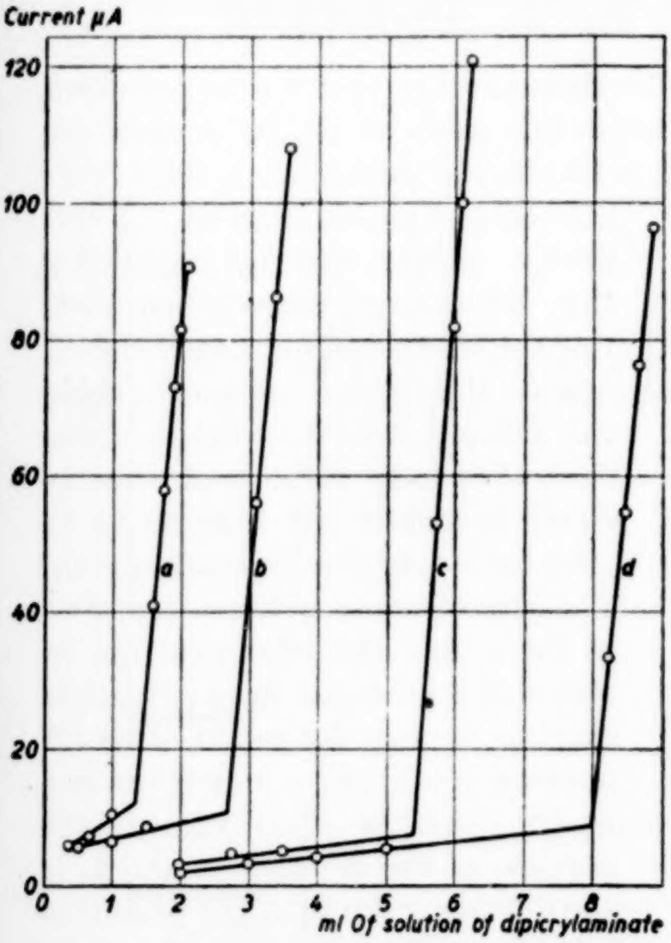


Fig. 5. Polarometric titration of K^+-ions with Na-dipicrylaminate.

Thus the sensitivity is considerably increased. As far as polarographic accuracy is concerned, it is greatest in polarometric (amperometric) titrations, reaching 0.1%. Many metallic ions may be determined by titration with precipitating anions or organic reagents; it is sufficient that one of the reacting substances is a depolariser. A recent titration is that of K^+-ions carried out—according to B. SANDBERG[8]—by sodiumdipicrylaminate. This substance causes a very prominent wave with a diffusion current at 1.6 V, due to the six nitro-groups, each of which requires six electrons for reduction (Fig. 5); most of the other metallic ions are easily removed at the p_H 13, necessary for the titration; Na^+-ions may be present to a 15 × excess. A further innovation in polarometric titration is the introduction of an "indicator ion" of A. RINGBOM[9] which is suitable for cases when the substance to be titrated depolarises in an indistinct way or is no depolariser at all. *E.g.*, Ca^{++}-ions cause the polarographic wave at a very negative potential, where its determination is hindered by the presence of alkali metals. However, when

References p. 541.

Ca^{++}-ions are titrated by sodium fluoride, it suffices to add a small quantity of a ferric salt and carry out the titration until the wave due to Fe^{+++}-ions disappears. This happens when all the Ca^{++}-ions are precipitated; the surplus drops of sodium fluoride change the free Fe^{+++}-ions into complexes, which are reduced at a very negative potential. The Fe^{+++}-ion plays here the role of the "indicator ion". It suffices to have the dropping mercury electrode shortly circuited to the calomel reference electrode without any potentiometric bridge. Similarly also Al^{+++}-ions are polarometrically titrated by sodium fluoride.

To this type of polarometric titrations belongs also the interesting method of A. LANGER[10], introduced earlier, in which Th^{++++}-ions are precipitated by F'-ions; the end-point is indicated by the disappearance of the nitrate wave, when nitrate is present. It has to be understood, that neither F'- nor Th^{++++}-ions are depolarisers and that NO_3'-ions cause a wave only in the presence of cations of higher valency (Ca^{++}, La^{+++}, Th^{++++}, UO_2^{++}).

II. "DERIVATIVE" AND "DIFFERENTIAL" ARRANGEMENTS

The polarographic method suffers from the disadvantage that it does not allow the determination of small amounts of baser metals (such as Zn, Ni, Mn) in the presence of an excess of nobler metals (such as Cu, Bi, Pb) except in special favourable cases. One way out of this difficulty is furnished by registering the "derivative" curve when plotting the differential quotient[11], di/dE, against the applied voltage E, using the scheme shown in Fig. 6. Twin electrodes have to be used, exactly equal in length and bore so as to have them synchronized in dropping. The type of curves obtained is shown in Fig. 7 and the analytical use in Figs 8, 9. At the half-wave potentials maxima appear, the height of which is given by $di/dE = 10\, \nu\, i_d$ where ν is the number of electrons per particle of the depolariser and i_d is the diffusion current of the primitive i–E curve; dE is usually 5 or 10 mV. The summit of maximum denotes both the quality (by its potential) and the quantity (by its height), and is thus more sharply defined than the characteristics of a wave. Even in cases when the diffusion current of the i–E curve

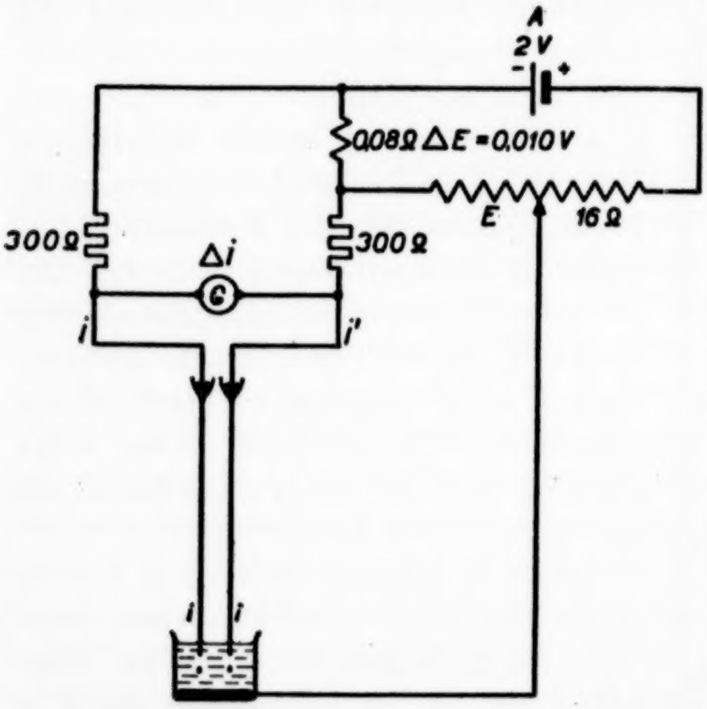


Fig. 6. Scheme for obtaining the $\frac{di}{dE}$ – E curves polarographically.

is indistinct, the maximum may be well developed, which is of analytical importance (Fig. 8). Moreover, minute changes, which in the course of the primitive (i–E) curve escape attention, become prominent at the derivative curve, when waves of depolarisers *e.g.*, Tl^+ and Pb^{++} having close half-waves potentials coalesce; such coincidences may then be resolved (Fig. 9). The circumstance that after each peak the curve falls back to the zero line is favourable for the determination of small amounts of base components in the presence of great amounts of nobler ones, and thus removes the above mentioned draw-back of the original polarographic method.

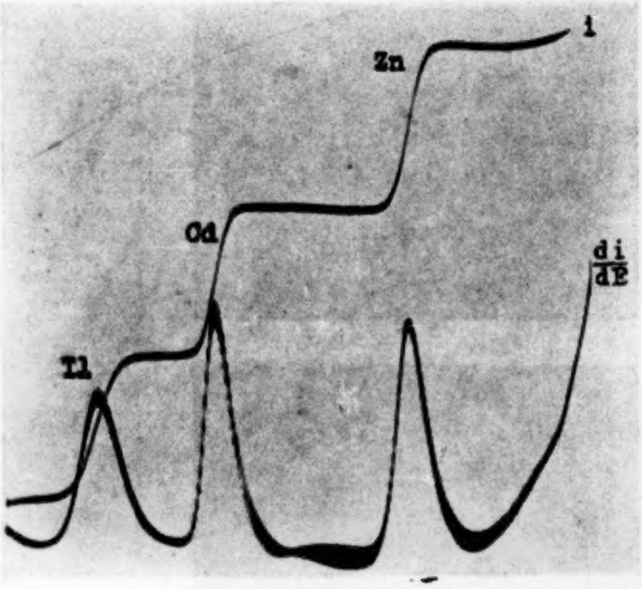


Fig. 7. A primitive polarographic curve and its "derivative" curve.

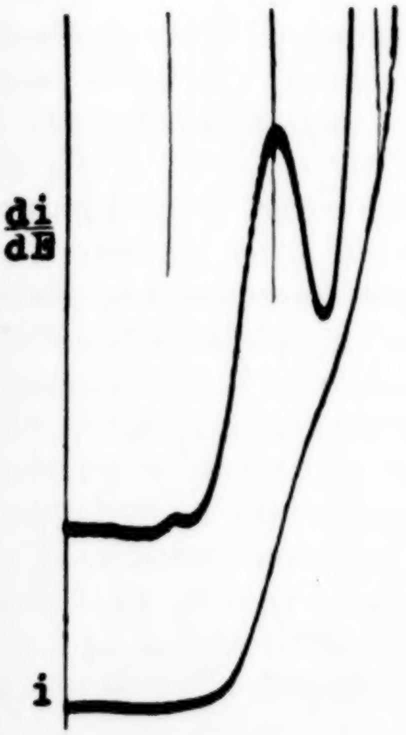


Fig. 8. A primitive curve and its derivative of a 0.1 n LiOH solution with 1% Na.

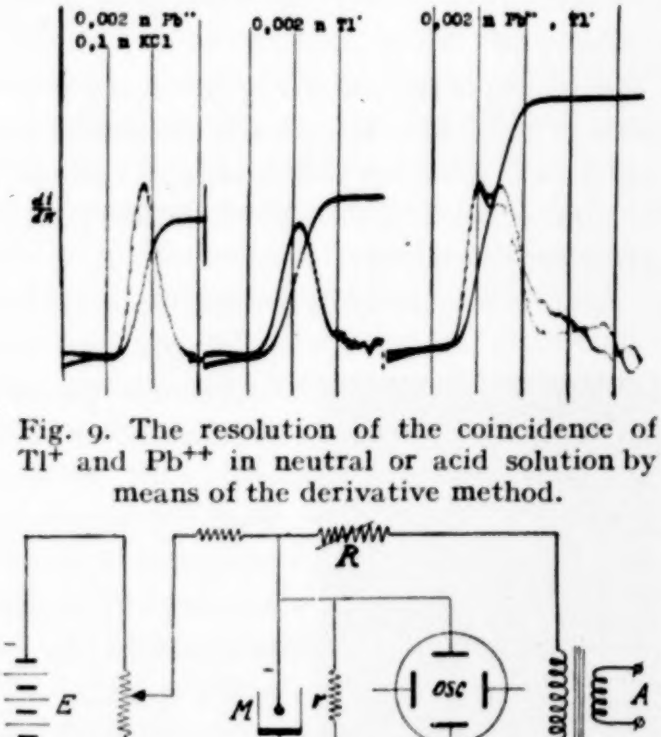


Fig. 9. The resolution of the coincidence of Tl^+ and Pb^{++} in neutral or acid solution by means of the derivative method.

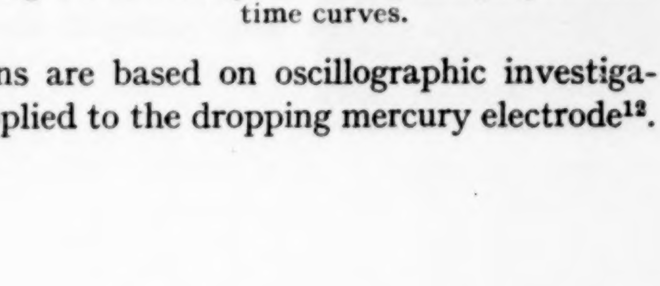


Fig. 10. The set-up for the oscilloscopic potential-time curves.

Further useful analytical applications are based on oscillographic investigations, when an alternating voltage is applied to the dropping mercury electrode[12].

References p. 541.

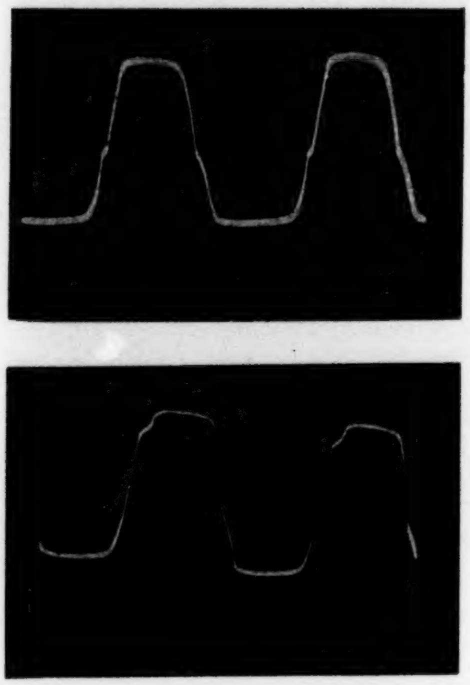


Fig. 12. The oscilloscopic "spectrum" showing lines due to 0.001 n Cu^{++} and 0.001 n In^{+++} 2 n H_2SO_4.

Fig. 11a. The potential-time curve due to 1 n NH_3, 1 n NH_4Cl with 0.001 n Cd^{++} (reversible depolariser); 11b. The potential-time curve due to 1 n NH_3, 1 n NH_4Cl with 0.001 n Mn^{++} (irreversible depolariser).

The set-up is shown in Fig. 10. A is the source of the periodic voltage (120–220 V. 50 c.p. sec), R a large variable resistance (up to 1 megohm), M is the mercury cell and E a source of a constant voltage (several accumulators). The key K may be connected either to B, to obtain potential-time curves (π–t) or to D for derivative $d\pi/dt$ curves.

Indifferent electrolyte solutions are used for the same reason as in ordinary polarography, but have to be still more concentrated, ca 1 n. The presence of depolarisers reveals itself by time-lags (kinks), which are reversible (Fig. 11a), or irreversible (Fig. 11b). If depolarisers are contained in the dropping mercury (*e.g.*, traces of Cu, Cd or Zn) analogous figures are obtained. The presence of some anions and of gelatine considerably influences the position of the depolarisation potentials. The potential-time curves are suitable for a quick qualitative analysis, especially when the frequency of the time base is increased to about 100000 c.p.s. so that the kinks are extended to lines, thus furnishing an oscilloscopic spectrum (Fig. 12).

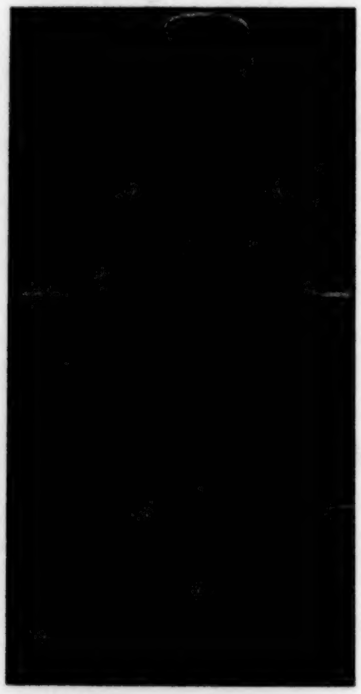


Fig. 13. Upper curve: the oscilloscopic π–t curve of 1 n KOH containing 0.001 n Pb^{++}. Lower curve: the "derivative" $\frac{d\pi}{dt} - t$ curve of the same solution

In this way inorganic as well as organic depolarisers are shown from 10^{-4} n concentrations onwards. Quantitative estimations are possible only when the "derivative" curves $d\pi/dt$–t or $d\pi/dt$–π are used.

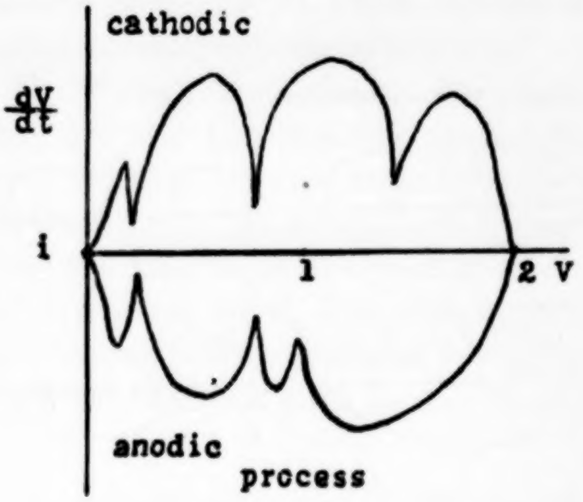


Fig. 14. The $\frac{d\pi}{dt} - \pi$ diagram due to 1 n NH_3, 1 n NH_4Cl containing 0.001 n Tl^+, Cd^{++} and Zn^{++}.

It has to be understood that $d\pi/dt$, being proportional to dQ/dt means really the charging current, which in the arrangement is a complement to the electrolytic current and thus shows all changes of the latter. Fig. 13 shows the derivative-time function, according to which the area of the cut-in is proportional to the concentration of the depolariser. However, more convenient to measure is the graph $d\pi/dt$–π, which according to A. Ševčík is analogous to the ordinary polarogram, the abscissa showing the depolarisation potentials and the ordinate the current (Fig. 14). The minima correspond to half-wave potentials. Such diagrams may give in particular cases more information than ordinary polarography, since the anodic depolarisation effects which cannot be shown on current-voltage curves, furnish a new indication as to the quality of the depolariser[13]. Thus indium, which coincides with cadmium and cannot be polarographically distinguished from it, exhibits in solutions of sulphates or nitrates the anodic kink at a more positive potential than cadmium; cathodically it gives no effect. Owing to this differentiation even 1% indium in cadmium can be oscillographically estimated. Since in a 2 n NaOH, 1 n KCN solution the presence of zinc does not hinder, very small traces of indium in zinc contaminated with cadmium are distinguished (Fig. 15).

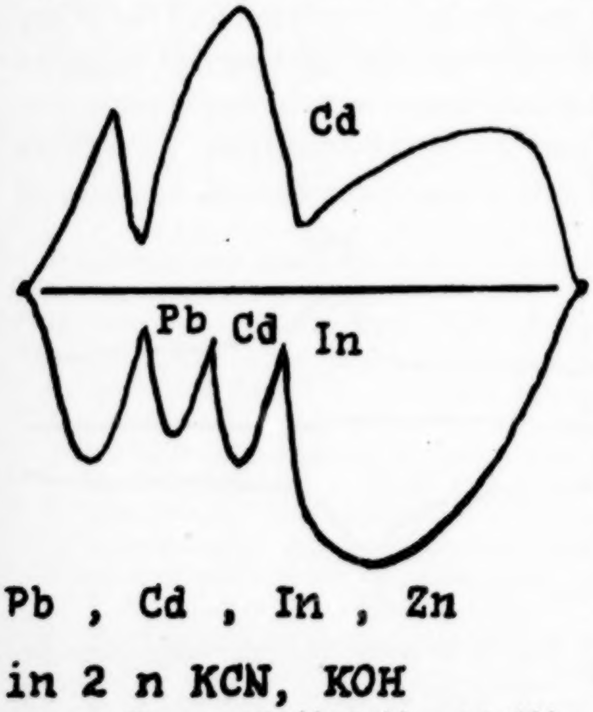


Fig. 15. Traces of Pb^{++}, Cd^{++} and In^{+++} in zinc ore (dissolved in 2 n KCN, 2 n KOH).

In analysis of organic compounds the derivative $d\pi/dt$–π curves are of value especially for mixtures of isomers. With the dropping mercury electrode the figures are very complicated, owing to simultaneous side reactions. However, when a streaming mercury electrode is polarised comparatively simple diagrams (Fig. 16) are obtained with minima at characteristic potentials, which allow, for instance, differentiation between o-, m- and p-nitro phenols even in the presence of nitro-benzene.

References p. 541.

Similarly all three isomers nicotinic, picolinic and isonicotinic acids are distinguishable in 2 n H_2SO_4.

The presence of atmospheric oxygen is noticeable only on the derivative curves obtained in acid solutions and even there it does not much hinder in this type of analysis. Ferric salts have to be reduced in acid solution by adding to a few ml of the solution to be examined some crystals of a hydroxylamine or hydrazine salt and boiling up.

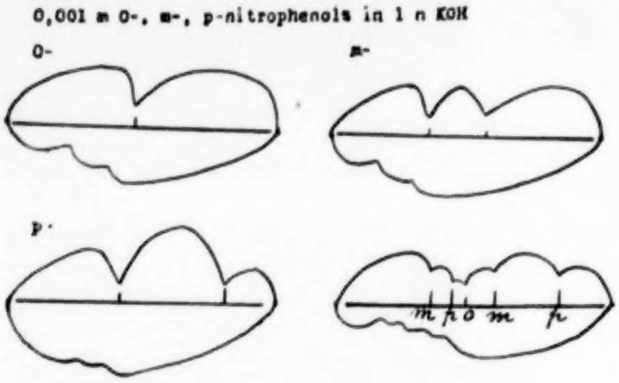


Fig. 16. The $\frac{d\pi}{dt} - \pi$ curves due to 0.001 m o-, m- and p-nitrophenol alone and to their mixture (in 1 n KOH).

When the dropping electrode is applied for oscilloscopic investigations, a few ml of the solution in a small open beaker suffice.

For the streaming electrode vessel 15–18 ml are required.

There is a polarographic "differential method" described by L. A. MATHESON, by G. SEMERANO and by K. A. KANĚVSKIJ[14], which uses two separate vessels each with one of the twin dropping mercury electrodes. The difference of currents flowing through the two equal capillaries is registered polarographically against the voltage. When one of the vessels contains the sample to be analysed and the other only the indifferent electrolyte used in the first solution, the difference of currents indicates the depolarisers contained in the first solution and may be made zero, if to the second solution the amount of the depolarisers is added by titration. The effects of atmospheric oxygen and the charging currents are also eliminated. In spite of these advantages the method is not used practically, owing to the difficulty of synchronising the dropping.

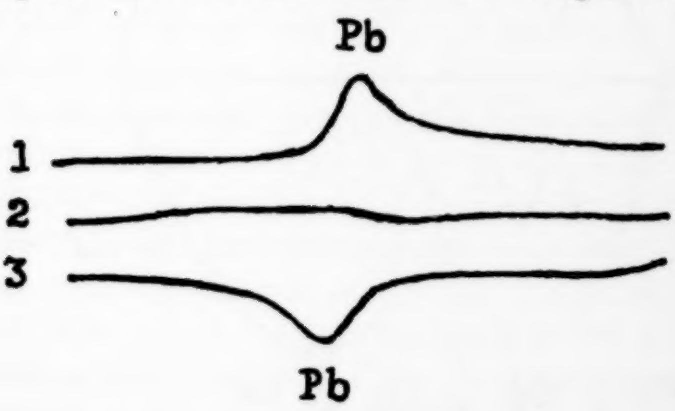


Fig. 17. The differential oscillographic current-voltage curves due to 1. a surplus of $5 \cdot 10^{-7}$ g equiv. Pb^{++} p. litre in one vessel; 2. equality of concentration; 3. a surplus of $5 \cdot 10^{7}$ g equiv. Pb^{++} p. litre in the other vessel. Solutions are 0.1 n KCl, with gelatine, open to the air.

The oscilloscopic differential method worked out by A. ŠEVČÍK[15] and the present author uses an electronic arrangement in which the twin dropping electrodes—each in a separate solution—are simultaneously polarised by an alternating voltage (of triangular character) so that the charging currents and oxygen waves are compensated. The synchronisation of dropping is effected by periodical impulses of high voltage, which simultaneously tear off drops ca every sec. Fig. 17 shows the resulting curves appearing on the oscilloscope, the frequency of the alter-

References p. 541.

nating voltage being 25 c.p.s. The upper is due to the compensation of the cathodic currents, the lower to that of the anodic currents. If both solutions are absolutely identical the two curves are practically horizontal lines. A difference in concentration of the depolariser of the order $5 \cdot 10^{-7}$ to 10^{-6} n is already distinctly shown. Differential titrations of high sensitivity are therefore possible, consisting in the addition of the depolariser to the "empty solution" to that extent that its current compensates that of the depolariser of the solution to be analysed. Owing to the alternating character of the current, the solution to be analysed remains entirely unaltered especially as no additions are made to it. This differential titration method is most suited for serial analyses of samples varying but little in the composition, *e.g.*, blood or serum, with traces of poisons such as Cu, Pb, Tl, nitrobodies, etc.

REFERENCES

[1] J. V. Novák, *Bestimmung von Spuren Nitrobenzol in Anilin, Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 11 (1939) 573–79.

[2] R. Kraus and J. V. Novák, *The estimation of cadmium in zincblende, Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 10 (1938) 534–41.

[3] R. Kraus und J. V. Novák, *Chemie*, 56 (1943) 302–3.

[4] M. Spálenka, *hitherto unpublished results.*

[5] M. Spálenka, *Z. anal. Chem.*, 126 (1943) 49–59; *Metallwirtschaft*, 23 (1944) 341–43. *Z. anal. Chem.*, 128 (1947) 42–51.

[6] K. Heller, G. Kuhla und F. Machek, *Mikrochemie*, 18 (1935) 193–222; II. Mitt., *Mikrochemie*, 23 (1937) 78–115.
P. R. Stout and J. Levy, *The simultaneous estimation of nickel and zinc, Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 10 (1938) 136–41.
P. R. Stout and Lee C. Williams, *The estimation of zinc in the presence of nickel, cobalt, cadmium, lead, copper and bismuth, Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 10 (1938) 129–135.

[7] H. A. Cranston and J. B. Thompson, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*) 18 (1946) 323–26.
O. Samuelson, *The application of the ion-exchanging matter in analytical chemistry* (Swedish), I.V.A. vol. I. (1946) 5 p.

[8] B. Sandberg, *Svensk Kem. Tid.*, 58 (1946) 197–206.

[9] A. Ringbom: *Nord. Kemistcongressen*, Lund (1947).
A. Ringbom, *Tek. Tid.*, 77 (1947) 755–59.

[10] A. Langer, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*) 12 (1940) 511–14.

[11] J. Heyrovský, *Analyst*, 72 (1947) 229–34.

[12] J. Heyrovský and J. Forejt, *Z. physik. Chem.*, 193 (1943) 77–96.

[13] J. Heyrovský, II. *International Congress of Chemistry*, London, July 1947.
J. Heyrovský, *Retarded electrode reactions studied oscillographically. Discussion of the Faraday Society on Electrode Processes*, Manchester, *Trans. Faraday Soc.*, 1 (1947) 212–223.

[14] L. A. Matheson, N. Nichols, *et al.*, *U. S. Patent*, 24, VI (1941) Ser. No. 227088.
G. Semerano and L. Riccoboni, *Gaz. chim. ital.*, 72 (1942) 297–304.
G. Semerano, *Chemie*, 55 (1942) 351–56.
H. A. Kanevskij, *Zhur. Priklad. Khim.* (*J. Applied Chem. USSR*), 17 (1944) 514–19.

[15] A. Sevčík, *Oscillographic polarography using periodical triangular voltage, Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349–377.

AUTOMATIC CONDUCTOMETRIC TITRATION

by

A. JULIARD AND J. VAN CAKENBERGHE

Laboratoire de Chimie Analytique et Inorganique de l'Université de Bruxelles (Belgique)

We wish to make a short communication about recent results concerning a simple method of direct conductivity measurements, particularly suitable to automatic titration.

In the classical method conductivity is calculated from the resistivity of the electrolyt measured by putting the electrolytic cell in one of the arms of a Wheatstone bridge. As we have seen from Mr BIJKER's paper[1], this method can be applied for automatic measurements by registrating the unbalancement of the bridge with a recording galvanometer.

By putting a small resistance R_1 in serial with the electrolytic cell C and measuring the voltage drop across the resistance, as Mr LINGANE did to determine the current in constant intensity electrolysis[2], one can obtain deflections of a high impedance millivoltmeter mV directly proportional to the conductivity of the solution (Fig. 1).

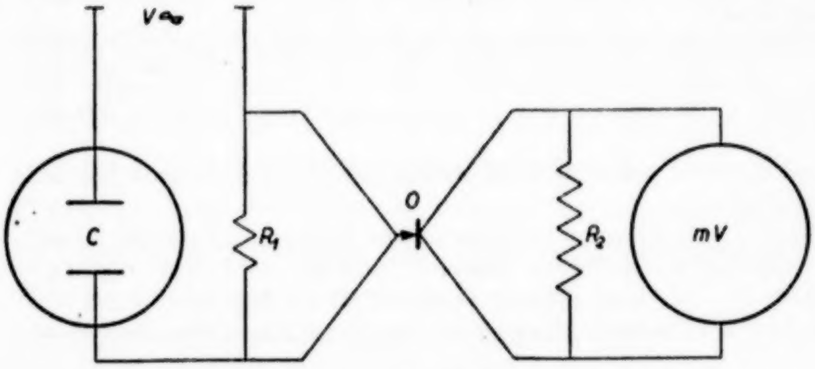


Fig. 1. Electrical circuit for direct conductivity measurements

In order to registrate this conductivity, we rectify the alternative current with an oxymetal cell O and measure the D.C. with a commercial millivoltmeter recorder*.

To apply this method to automatic conductometric titration, we put the reactif in the cell, as Mr LINGANE did in a recent publication about automatic potentiometric titration[3], by means of a syringe, the piston of which is moved with a screw connected with the drum of the record apparatus.

Fig. 2 shows the curves obtained with this technique in the case of titration of a solution NaOH $\approx$ 0.01 molg/l with a solution of $Ni(NO_3)_2 \approx$ 0.5 molg/l. The two curves of this figure correspond to two experiments differenced only by the speed of addition of the titrant. They show by the same time the perfect reproductibility of this kind of measurements[*] and the lack of action of the speed of addition of the titrant when the addition of the 2 ml of $Ni(NO_3)_2$ solution, corresponding to the total curve, is made within more than 5 minutes.

---

* Using a BROWN Electronic high speed potentiometer and an alternative current of 1000 c/s and ≈ 1 V generated by an electronic oscillator of low impedance and high stability, R_2 should have approximatively 300 Ω, while R_1 has a value of ≈ 20 Ω when the resistivity of the cell is ≈ 1000 Ω.

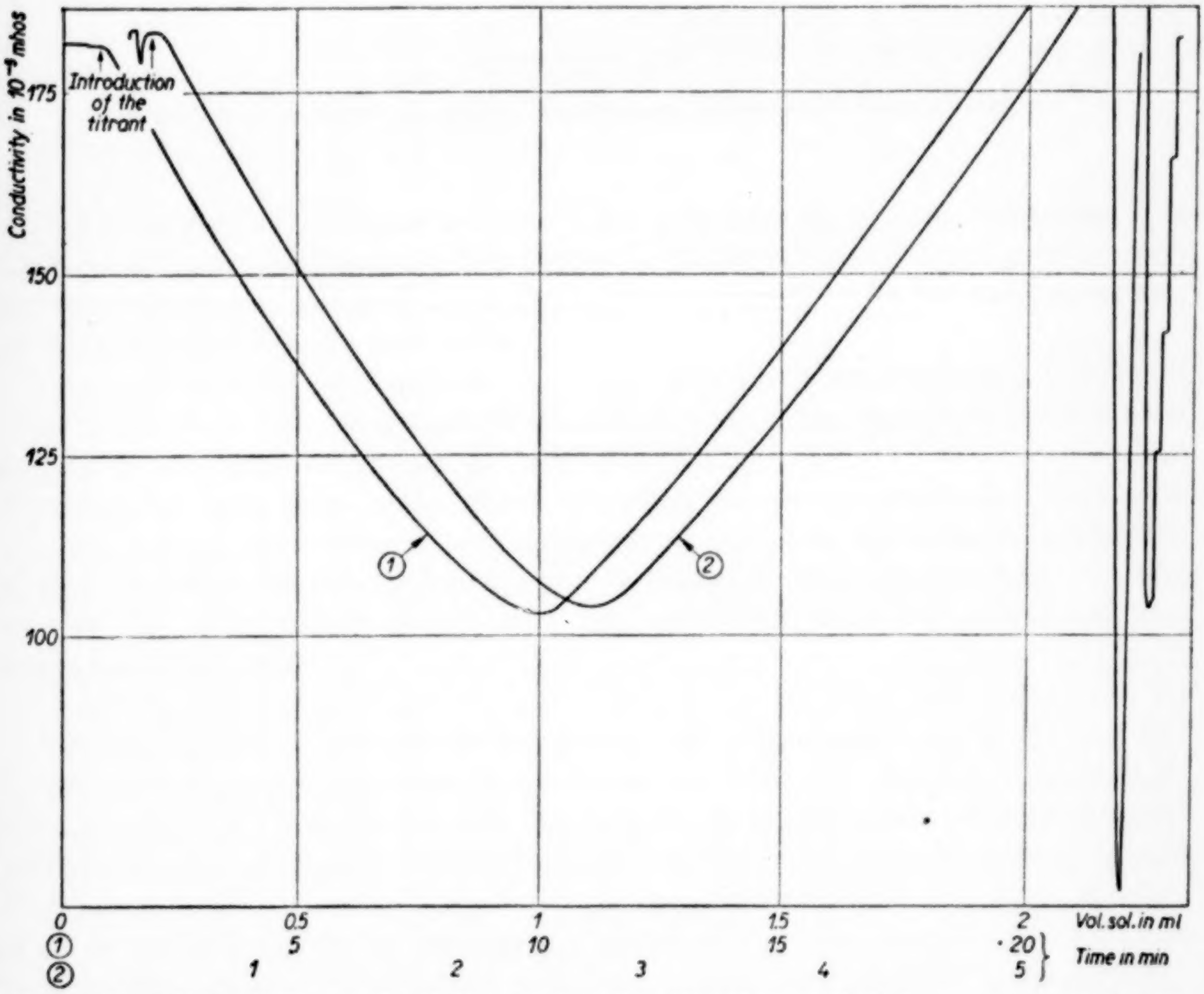


Fig. 2. Variation of the conductivity during the titration of NaOH $\approx$ 0.01 molg/l with $Ni(NO_3)_2 \approx$ 0.5 mol g/l

By the way, one may draw the attention of the chemists about the convenient use of the syringe instead of the classical buret. By pushing the piston with a screw agenced as a palmer, we were able to introduce, with some precautions[**], as much as 10 ml of the titrant in a solution with an accuracy of 0.001 ml, this accuracy seeming to be only limited by the fluctuations of the temperature of the solution or the microimperfections of the screw.

---

[*] This reproductibility attains in our experiments about 1 %, but could be improved by slowing the speed of the enrolement of the drum in regard with the speed of addition of the reactif.

[**] The syringe should be of high quality; the needle should be replaced by a thick walled capillary, the end of which being put in the solution; the expulsion of the liquid should be done at a constant speed.

References p. 544.

REFERENCES

[1] J. Byker, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 628.
[2] J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 584.
[3] J. Lingane, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 285.

LES MÉTHODES ÉLECTRIQUES D'ANALYSE DANS LES PROBLÈMES INDUSTRIELS

par

EDM. LECLERC

Professeur à l'Institut de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)

Il m'a été demandé de faire un exposé des méthodes électriques d'analyse. Très hésitant et embarrassé quant à la manière de traiter utilement pareil sujet devant des spécialistes, j'ai demandé à me limiter aux applications de ces techniques aux problèmes industriels de mon pays.

Très modestement, je vous ferai part des résultats de mon expérience dans ce chapitre de la chimie analytique et des conclusions d'une rapide enquête menée auprès de quelques directeurs de laboratoires importants*. Vous comprendrez toutefois ma gêne dans cette tâche. En effet, toutes ces méthodes vous sont connues et font, au surplus, à ce Congrès même, l'objet de savantes dissertations. A leur sujet il ne me restera donc qu'à vous donner d'un certain point de vue, une opinion sur les caractères de ces méthodes en relation avec leur utilité dans les contrôles industriels.

A priori, on peut croire que les méthodes analytiques recourant à des mesures d'ordre électrique rentrent dans la catégorie des méthodes physico-chimiques et, dès lors, sont dans la ligue des vedettes du jour. Je reçois encore souvent des avis de l'industrie dans lesquels on m'encourage à rechercher la transformation, quand c'est possible, d'une méthode chimique de contrôle en un essai physique. A celui-ci on est tenté de prêter les avantages si appréciés de l'exploitant industriel: une manipulation réduite au minimum et la lecture directe du résultat. L'appareillage sera probablement plus compliqué, mais on pourra envisager dans les cas favorables, de réaliser l'enregistrement automatique du résultat avec possibilité de compléter l'instrument de lecture par un relai; ce sera un relai avertisseur et, si on le désire, ce relai fera la commande automatique des moyens de correction des opérations à contrôler.

Tels sont, en bref, dans les cas évidemment appropriés, les espoirs ultimes de l'industriel visant à réduire au maximum les opérations autres que celles du contrôle en bureau de la marche de l'usine. Les exemples ne manquent pas évidemment, mais sans aller jusqu'à l'usine totalement automatique, je citerai la commande des grandes centrales thermiques entièrement dirigée d'un bureau central; je rappellerai également les contrôles automatiques des usines de synthèse, etc.

---

* Je remercie vivement ces spécialistes amis de leurs informations précieuses.

Bibliographie p. 551.

Mais je me suis peut-être placé dans un domaine trop général de l'analyse et pour me concentrer davantage sur mon sujet, je préciserai que les méthodes électriques d'analyse, si elles répondent dans certains cas aux conditions idéales définies plus haut, elles jouent plus souvent le rôle d'auxiliaires, moins spectaculaires de l'industrie, mais cependant très utiles et souvent fort appréciées.

A certains égards, les méthodes électriques forment une liaison entre la méthode chimique pure et la méthode physique pure: soyons plus net encore, c'est le pont entre la méthode volumétrique classique et la méthode spectrale.

Nous aurons donc à faire apparaître les avantages du recours aux mesures électriques se substituant à l'observation d'un virage, colorimétrique ou turbidimétrique; nous aurons à constater, par ailleurs, les raisons qui militent en faveur des spectres polarographiques comparativement aux spectres ultra-violets, infrarouges ou Raman.

Dans les analyses industrielles, on peut distinguer deux types d'opérations: ce qu'on appelle les analyses de "série" et les analyses particulières, analyses de recherches, etc.

Si pour chacune de ces catégories on exige des méthodes analytiques, les qualités fondamentales de sensibilité, de précision, de rapidité, d'économie, on peut admettre d'une manière générale que l'analyse de "série", en raison des besoins de rapidité et d'économie, sera constituée par des opérations simples n'exigeant de l'opérateur qu'une habileté manuelle, du soin, de l'honnêteté, mais un minimum de connaissances scientifiques; on s'adressera donc à des procédés mettant en œuvre un matériel aussi simple et peu coûteux que possible, dont le remplacement ou la réparation n'entraîne pas un arrêt prolongé du travail, soit que les instruments trop onéreux n'existent qu'en un nombre restreint d'exemplaires au laboratoire, soit que la réparation exige un spécialiste à trouver en dehors du service.

Ajoutons que si l'on se place au point de vue non scientifique, mais social, du travailleur de laboratoire, il convient que sa tâche puisse être remplie sans qu'elle dépende abusivement des aléas d'un matériel capricieux, exagérément fragile ou trop sensible à un déréglage. Par ailleurs, il importe que l'opérateur puisse sans trop de peine se rendre compte des irrégularités de fonctionnement de ses appareils de mesure.

Ces observations font apparaître les qualités que doit posséder le procédé électrique, quand il présente ses lettres de créance dans le domaine des analyses de série.

Il en est déjà autrement des analyses spéciales, confiées alors, soit à des chimistes mieux formés ou même à des chimistes diplômés. Les méthodes électriques

Bibliographie p. 551.

offrent des ressources variées : soit en permettant des mesures dans des conditions où les indicateurs ordinaires sont devenus impuissants (liquides troubles, colorés, . . .), soit en substituant purement et simplement une mesure à une autre qui s'est avérée moins bien adaptée aux circonstances.

Dans ces cas de substitution de type de mesure, on résout un problème d'analyse par une série d'artifices, mais alors ces artifices justifient le recours à un matériel à l'occasion plus complexe, car on arrive ainsi à gagner un temps considérable compensant largement les frais d'un opérateur de qualité et d'un appareillage de prix. Ceci est d'autant plus justifié dans les cas où c'est la vitesse qui est le premier objectif visé ; il est en de même lorsque, grâce au procédé, on peut opérer avec des quantités extrêmement faibles de matières, conditions qui excluent les techniques courantes.

Répétons que certaines méthodes électriques permettent d'opérer en continu sur un courant de matière (liquide ou gaz), ce qui dans des applications industrielles constitue un énorme appoint dans le contrôle.

Nous ne nous étendrons pas sur les techniques proprement dites. Nous nous contenterons de rappeler que, en principe et vues par un électricien, les méthodes électriques peuvent être synthétisées de la manière suivante :

Au lieu de regarder le comportement de la masse du liquide étudié, sous l'effet de réactifs ou de variations dans les conditions physiques extérieures, on concentre son attention sur des réactions d'électrodes choisies judicieusement : on se trouve ainsi ramené à des mesures électriques dans lesquelles interviennent les 3 grandeurs que relie la loi d'Ohm : la f.e.m., l'intensité d'un courant, la résistance d'un milieu conducteur.

Ou bien on recherche la valeur absolue d'une de ces grandeurs que l'on rapporte directement à un état de la solution : c'est le cas des mesures électriques du p_H, de la résistivité d'une solution aqueuse en vue d'évaluer la salinité totale. Ou bien on mesure les variations d'une de ces grandeurs dans un milieu auquel on ajoute des quantités connues d'un réactif : dosage électrotitrimétrique des halogènes par le nitrate d'argent avec l'électrode d'argent comme indicateur. On peut, en variante, se contenter de considérer que le terme de la réaction est atteint quand cette variation passe par un maximum, soit utiliser une méthode de zéro, etc.

Dans une autre méthode on fait varier progressivement une des grandeurs électriques et on note les répercussions de cette variation sur une autre grandeur : c'est la polarographie.

Voyons à présent les applications industrielles faites de ces méthodes dans notre pays, en commençant par la méthode polarographique.

Celle-ci connaît dans plusieurs laboratoires métallurgiques un succès considérable. Les analystes apprécient la sensibilité et la grande rapidité de la méthode pour la recherche d'éléments en faibles doses. Quand un spécialiste est préposé

Bibliographie p. 551.

à l'emploi de l'appareil, son temps est largement valorisé, et il peut exécuter en série et dans des délais étonnamment courts, des contrôles d'impuretés cadrant avec les exigences de la fabrication. Citons dans la métallurgie du zinc les dosages du Cd, Pb, Zn.

Précisons que les formes pratiques qui ont été données au matériel, les adaptations heureuses introduites par certains chercheurs, notamment par M. le Prof. BRÉCKPOT, ont contribué à en répandre l'emploi: j'insiste sur ce fait, car il me paraît un des points délicats des méthodes électro-chimiques en général. Mais la polarographie a encore sa place chez nous pour l'analyse d'autres métaux purs dans lesquels on recherche des traces de cuivre, de fer, de nickel, de zinc, de plomb.

A notre laboratoire de l'Université, nous avons eu recours également à cette méthode au cours de recherches. La méthode s'est imposée en raison de ses possibilités d'opérer sur un échantillon soumis à un minimum de manipulations et traitements préalables: il s'agissait par exemple de doser des traces de plomb dans une eau douce contenant: fer, manganèse, aluminium, polyphosphates et matières organiques (abondantes).

La méthode polarographique sera utilisée également dans notre Institut pour l'étude des polyphosphates servant dans le traitement des eaux.

En ce qui concerne la méthode ampérométrique, je cite une application récente faite par nos assistants, MM. GOFFART, MICHEL ET PITANCE, qui ont mis au point le dosage du manganèse par titrage ampérométrique avec électrodes bimétalliques Pt-Ag.

La détermination de la conductibilité est courante avec les eaux de chaudières: elle conduit à un contrôle permanent des circuits d'eau dont elle révèle instantanément la pollution lors de fuites aux condenseurs.

Mais également, elle aide à suivre les variations d'état d'une rivière et des travaux de ce Congrès sont consacrés à cette question.

Nous passons maintenant aux méthodes électro-titrimétriques, sur lesquelles je me permets d'insister.

Ce domaine a été le premier objet de mes travaux scientifiques et j'ai en ce temps reçu une initiation auprès du Prof. TREADWELL de l'Institut polytechnique de Zürich. Depuis 20 ans, je suis avec intérêt l'évolution de ces méthodes et les efforts tentés pour leur introduction dans les laboratoires industriels.

Etant ingénieur électricien, mais non chimiste, je m'étais, au cours de mes premières études, plutôt préoccupé d'appareillage électrique que de chimie: ce qui me frappait en effet à cette époque, c'était que souvent un manque de liaison entre la pratique des électriciens et la pratique des chimistes paraissait exister dans certains laboratoires. Ceci se traduisait par l'emploi d'un appareillage qui me paraissait imparfaitement adapté aux conditions du laboratoire d'analyse: l'entretien était douteux et les réparations une difficulté. Il y a eu progrès, évidemment, mais je ne suis pas convaincu qu'il ne faille désirer mieux encore sous le rapport de la robustesse de certains dispositifs.

Bibliographie p. 551.

Si l'on examine la méthode elle-même, on se retrouve fréquemment en présence des mêmes questions qui me furent adressées à moi-même dès le début. Je dosais alors des halogénures par électro-titrimétrie[1] en faisant usage d'une électrode indicatrice d'argent, et d'une électrode de référence du même métal. Lors de démonstrations les chimistes industriels me demandaient:

Avez-vous le résultat de votre analyse plus rapidement qu'avec les anciens procédés, en sorte qu'ainsi se trouverait compensée la complication de l'appareillage que vous utilisez?

Jeune chercheur, préoccupé de science, je fus embarrassé par cette question qui traduisait la préoccupation bien rationnelle de l'ingénieur d'usine qui ne désire pas, sans de solides raisons techniques et économiques, changer les habitudes de ses subordonnés.

Il faut convenir que dans les méthodes électro-titrimétriques ordinaires, on n'agit guère sur l'opération chimique, mais on adopte un autre mode d'appréciation de virage. Il peut y avoir de gros avantages dans les cas où, précisément, l'absence d'un indicateur approprié ferait écarter des réactions titrimétriques, sans cela, précises et rapides.

L'avantage apparaît plus nettement encore quand on parvient, par une combinaison de procédés, à effectuer des dosages successifs sans modifier, ou très peu, le milieu et le réactif (cas des analyses d'aciers spéciaux). Le diagramme qui donne la force électro-motrice de la pile en fonction du volume de réactif ajouté constitue, à la manière d'un polarogramme, un document où se trouvent inscrites l'identité de la substance à rechercher et sa teneur.

Encore une fois cet avantage de ramener à une seule opération une série de dosage est considérable. Il sera apprécié et le procédé aura sa place dans le laboratoire d'usine, pour autant que le matériel ne devienne pas trop compliqué, que les réactifs ne soient pas trop difficiles à préparer, à manipuler, ou à conserver, et que les conditions opératoires ne constituent pas un supplément de travail annulant les gains recueillis par ailleurs.

Précisons qu'on a mis au point des dispositifs avec galvanomètres enregistreurs conduisant à des dosages automatiques.

A ma connaissance, en Belgique, ces types de dosages sont utilisés couramment pour le dosage du manganèse, du chrome, du vanadium dans les aciers. On cite également le dosage du cyanogène et du chlore dans les sels de trempe[3, 4].

On envisage d'appliquer également les procédés électro-titrimétriques au dosage du zinc dans divers alliages et le dosage de l'aluminium dans les alliages de magnésium.

De même, le dosage de l'acidité des huiles est souvent exécuté par ces procédés[5, 6].

Quant au domaine de l'agronomie, des méthodes électro-titrimétriques sont appliquées pour le dosage des constituants dans certaines feuilles, le bore, par exemple, pour le dosage de nitrophénols et nitrocrésols[7].

Bibliographie p. 551.

J'ai réservé pour la fin les mesures électriques du p_H et r_H. Au Congrès du Centenaire de l'A.I.Lg, j'ai eu l'occasion de présenter une communication sur ce sujet. Il est agréable de constater combien les constructeurs se sont ingéniés à rendre les mesures commodes et sensibles. Du matériel a été longuement expérimenté, la nature des électrodes (électrodes de verre) a fait l'objet de longues mises au point, en sorte que l'on peut opérer maintenant dans les milieux les plus variés, et dans des limites de température très larges. L'appareillage électrique a bénéficié des rapides progrès de l'électronique, et, là encore, les résultats obtenus sont encourageants.

Il faut toutefois que l'usager se rende compte que la sensibilité de ses mesures ne dépend pas seulement de la perfection de l'appareil électrique: il arrive souvent que les fluctuations subies par la grandeur à mesurer sous l'effet des conditions physiques extérieures, température, pression barométrique, etc., et des conditions chimiques du milieu, dépassent largement la précision des lectures.

Sans doute existe-t-il des correcteurs automatiques de température, des tables de correction qui tiennent compte du pouvoir tampon du milieu. On se sert de tout cela. Mais il est bon quand même, de *temps en temps*, de relire bien *attentivement* les indications (déjà bien connues) relatives à toutes ces causes d'erreur: on se familiarise trop vite avec ces appareils et on perd de vue, par routine, des erreurs engendrées par les conditions de milieu dès qu'on s'écarte quelque peu des conditions habituelles de travail.

CONCLUSIONS

Toutes ces méthodes ont apporté et apporteront de grands secours aux analystes industriels. Nous avons discuté des critères qui intervenaient dans le choix ou le rejet de ces méthodes selon les conditions mêmes de l'industrie.

De l'enquête menée auprès des spécialistes de chez nous, je retiens les réflexions suivantes:

La polarographie rend de très grands services: elle a déjà un très grand champ d'action dans les industries métallurgiques, elle est appelée à aider l'agronomie dans l'étude des matières fertilisantes et la recherche des éléments mineurs[7].

Les méthodes potentiométriques intéressent vivement les chimistes, toutefois la grande diversité des examens demandés à certains grands laboratoires et l'ignorance complète des teneurs empêchent souvent de généraliser l'emploi de ces méthodes, que l'on s'efforce cependant d'introduire autant qu'il est possible[5].

En ce qui touche aux perfectionnements, on s'attend surtout à des progrès d'ordre constructif: les fabricants paraissent utiliser rarement leurs appareils: ils comprendraient le désir des usagers de trouver plus de dispositifs de manipulation aisée et permettant d'effectuer les opérations dans des vases ordinaires[7].

Je me permets d'insister sur ces opinions qui me paraissent fondées. Une liaison plus intime devrait exister entre ceux qui mettent au point dans des laboratoires de recherches des méthodes ou des appareils, et le chimiste de l'usine. Celui qui gagne son pain en effectuant dans un temps limité et contrôlé des opérations imposées, ne peut pas perdre son temps à faire l'épreuve d'un materiel plus fragile et plus mystérieux pour lui, que les instruments plus grossiers qu'il a toujours employés, mais qui étaient robustes et lui garantissaient l'accomplissement ordinaire de sa tâche. Le constructeur et l'inventeur doivent acquérir pour réussir, la mentalité de l'usager: ce n'est peut-être pas très scientifique, mais c'est un moyen de réussir ensemble à réaliser un progrès.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Goffart, G. Michel et Th. Pitance, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 393–407.
[2] N. Joassart et Edm. Leclerc, *Bull. soc. chim. Belges*, 38 (1929) 360–363.
[3] *Communication de* M. A. R. Matthis, sous-directeur des A.C.E.C. et Chef de laboratoire.
[4] N. Joassart et Edm. Leclerc, *Xe Congrès de Chimie Industrielle*, Liège 1930.
[5] *Communication de* M. Van Rysselberghe, Chef des laboratoires de la Sofina.
[6] Edm. Leclerc, *Bull. de l'A.B.E.M.* (1933) No. 2 bis.
[7] *Communication de* M. P. Martens, Professeur de Chimie analytique à l'Institut Agronomique de Gembloux.

ESTIMATION OF BUTADIENE IN THE PRESENCE OF ISOBUTENE

by

W. ROMAN

Analytical Laboratories of Petrochemicals Ltd., Manchester (England)

The estimation of butadiene has been worked out by TROPSCH AND MATTOX[1] employing absorption in molten maleic anhydride at 100° C and measuring the diminution of the gas volume after absorption of the butadiene. This method has been generally employed with good success for gases containing large quantities of butadiene, but is not so successful in the presence of large quantities of isobutene. This estimation is difficult owing to the fact that the absorption of isobutene by maleic anhydride seems to be followed by a reaction between the two substances, so that absorption of the gas is never completed. On attempting to saturate maleic anhydride with the gas to be analysed, under conditions generally given in standard methods—such as the U.O.P. method[2]—the maleic anhydride continues to take up isobutene, if the content of the latter is more than 25%.

This whole question of the influence of isobutene on the estimation of butadiene by maleic anhydride has been studied by CUNEO AND SWITZER[3], who came to the conclusion that a successful estimation by this method does not seem possible in the presence of large quantities of isobutene. SACHANEN[4] quotes results by some Russian authors, who claim to have overcome this difficulty by the addition of amines, which inhibit the reaction between isobutene and maleic anhydride.

We have tried repeating these experiments, but could not obtain very satisfactory results. We, therefore, decided to try removing the isobutene before estimating the butadiene with maleic anhydride. It is known that unsaturated hydrocarbons are absorbed by sulphuric acid, and that this absorptive action is dependent not only on the concentration of the sulphuric acid, but also on the temperature at which it is carried out. It has been found by us that a concentration of 50% H_2SO_4 by volume (65% by weight) and a temperature of 0 to +2.5° C is optimal for removal of isobutene without unduly affecting the other constituent gases. Under these conditions isobutene is readily absorbed, whereas the absorption of normal butene is very small (only 5% of pure normal butene are taken up by the sulphuric acid), and butadiene is absorbed only if its concentration in the gas excedes 20% and even then the absorption increases only slowly with the concentration of the butadiene in the gas (Compare Table I and Fig. 2).

References p. 555.

For this method, we constructed the apparatus shown in Fig. 1, which is only a slight modification of the well-known TROPSCH-MATTOX apparatus. It consists of a gas burette A and U-tube B, with a water jacket C, and a pressure regulator F, each connected to the pressure regulating reservoirs not shown on the diagram. In addition, a U-tube D, containing the sulphuric acid for the absorption of the isobutene, and also connected to a pressure reservoir, has been inserted between B and F. It is surrounded by an ice-bath E, which can conveniently be kept at the required temperature (at least for the time of one estimation), by filling it with broken pieces of ice without the addition of salts. With this apparatus, a number of gas mixtures of butadiene in air have been treated, and it was found that the absorption by sulphuric acid of butadiene in these mixtures becomes

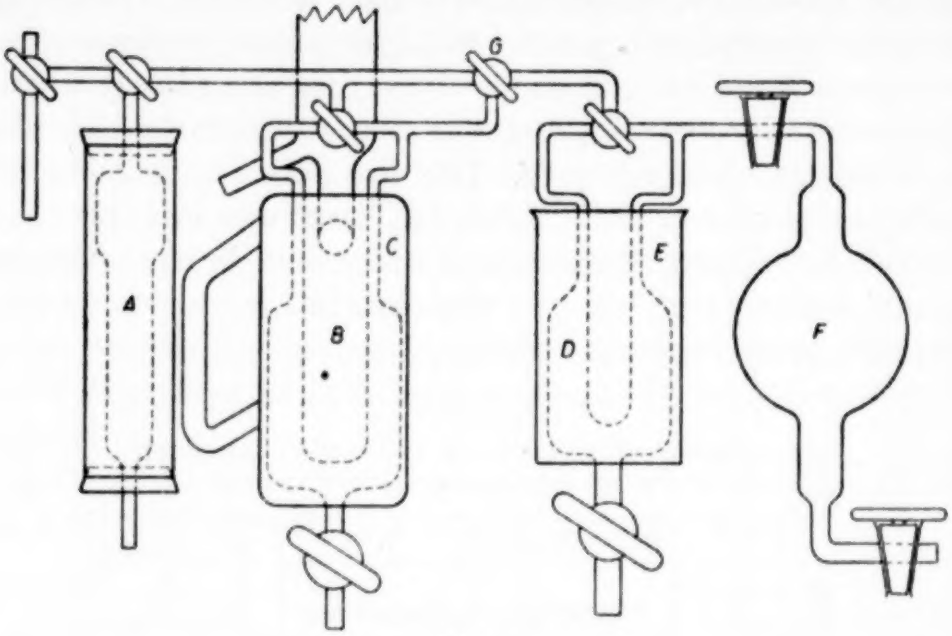


Fig. 1

TABLE I

ABSORPTION OF BUTADIENE-AIR MIXTURES BY SULPHURIC ACID

Butadiene Concentration	Absorption
10 %	nil
15 %	nil
20 %	nil
25 %	0.6 %
30 %	1.3 %
40 %	3.2 %
50 %	7.6 %
60 %	9.6 %
80 %	18.8 %
100 %	26.2 %

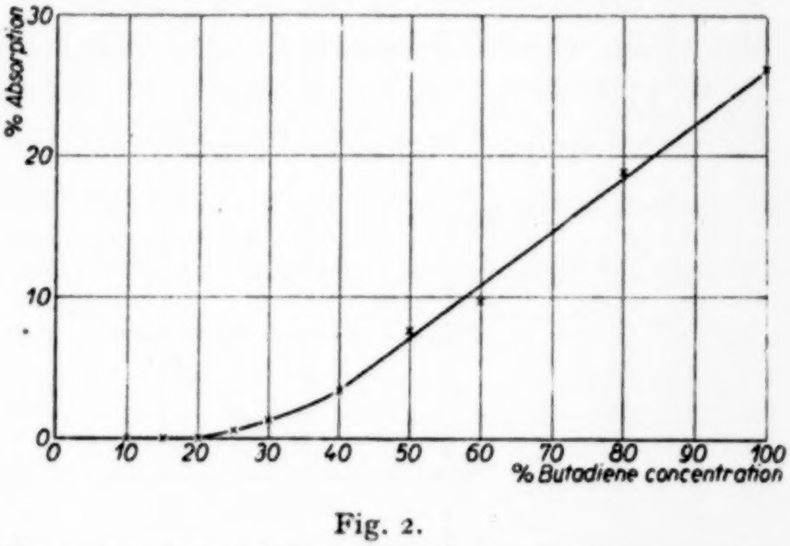


Fig. 2.
Absorption of butadiene-air mixtures by sulphuric acid.

References p. 555.

noticeable at about 25% butadiene concentration and increases slightly with the butadiene concentration up to 40% after which the increase is approx. linear with the concentration (Table I and Fig. 2). However, it was also found that butadiene in mixtures with butenes is absorbed when its concentration is less than 20% and the absorption is greater in higher concentrations of butadiene, if isobutenes are present, even in traces. Less butadiene accordingly found on absorption in maleic anhydride than is present in a butadiene-isobutene-mixture, if the butadiene concentration exceeds 15%. This has been established in experiments with synthetic samples as given in Table II. The figures in Table II are averages from a number cf experiments the results of which deviated from the average given by only ± 0.1% butadiene. They can therefore be used to correct the amount of butadiene actually found in an analysis.

TABLE II

ABSORPTION OF BUTADIENE IN ADMIXTURE WITH BUTENES BY MALEIC ANHYDRIDE

CONCENTRATION			Absorption of butadiene
Normal Butenes	Isobutene	Butadiene	
20%	70%	10%	10.0%
20%	65%	15%	14.9%
10%	70%	20%	18.8%
10%	65%	25%	21.2%
10%	60%	30%	22.5%

After we had found that from a mixture of isobutene and normal butene about 70% of the isobutene can easily be absorbed by 50% sulphuric acid in a relatively short time, we established a method of estimating butadiene in mixtures containing up to 15% butadiene, and in higher concentrations up to 30% by reading from a graph, Fig. 3. (Above 30% butadiene the method is not more reliable). The re-

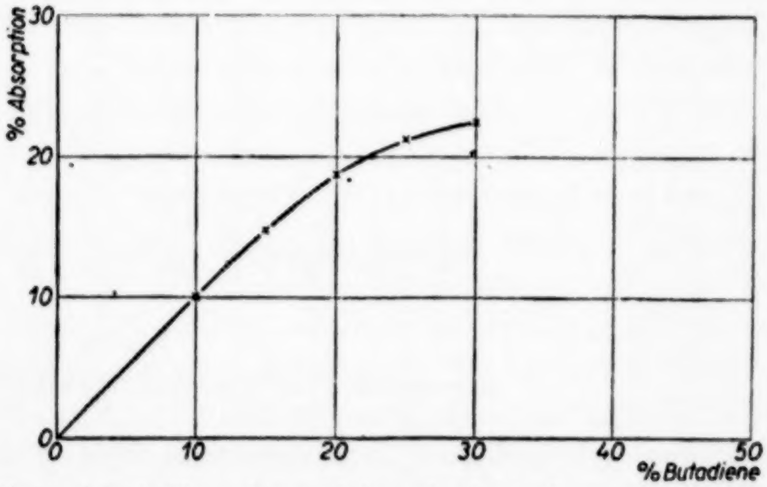


Fig. 3. Absorption of butadiene by maleic anhydride from admixtures with butenes.

References p. 555.

mainder of the gas mixture may contain 40–80% isobutene, the rest being normal butenes.

The method consists of removing firstly about 70% of the isobutene present by passing through sulphuric acid. The complete removal of isobutene takes a long time and is uneconomical and unnecessary. When approximately constant volume is reached, the gas is made up to original volume again with air and passed several times through maleic anhydride to absorb the butadiene. This is normally achieved in 3–5 passages, after which constant reading is obtained. During the passage of the gas through the different absorbing solutions care must be taken that the pressure variations are at a minimum as has already been pointed out by CUNEO AND SWITZER. To achieve this end, the pressure regulating vessels for the gas burette and for the final zinc sulphate bath have been connected by a wire running over two pulleys, so that if one of them is raised, the other is lowered to the same extent.

By this method, we were able to estimate 5–15% butadiene in cracked gases from the catarole process with an accuracy of about ½–1%.

REFERENCES

[1] TROPSCH AND MATTOX, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6 (1934) 104.
[2] U.O.P. Laboratory Test methods, p. G-5.
[3] CUNEO AND SWITZER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1934) 508.
[4] SACHANEN, *Chemical Constituents of Petroleum*, p. 19.

DISCUSSION

Mr W. J. GOODERHAM (London): Has any evacuation technique been tried to avoid errors due to solution of vapours in the maleic anhydride?

Reply: There are no errors likely to arise from vapours. On the other hand, the application of vacuum might lead to an error due to the removal of gas contained in the maleic anhydride owing to the saturation before the actual test. It must be remembered that the maleic anhydride has always to be saturated with a mixture of gases of approximately similar composition to that used in the test.

Mr F. VAN DE CRAATS (Amsterdam): Is it possible to get better results by flushing the maleic anhydride with CO_2, to remove the dissolved butylenes?

Reply: When the isobutylene has reacted with the reagent or polymerisation has occurred, it cannot be removed by flushing.

L'ANALYSE POLAROGRAPHIQUE APPLIQUÉE AUX PRODUITS DE LA MÉTALLURGIE DU ZINC

par

RENÉ FAVRE

Laboratoire de la Cie des Métaux d'Overpelt-Lommel et de Corphalie (Belgique)

Ce n'est que depuis quelques années que l'analyse polarographique a pris un certain développement dans les laboratoires de la métallurgie du zinc. Cette méthode, d'une simplicité remarquable, s'est, dans nombre de cas, révélée d'une application plus avantageuse que les méthodes d'analyse spectrographique et ordinaires par une plus haute sensibilité, une meilleure précision ou une rapidité d'exécution plus grande. L'analyse polarographique est actuellement appliquée aux produits de la métallurgie du zinc pour le dosage de certains éléments aussi bien à l'état de traces qu'à des concentrations encore du domaine de l'analyse macro-chimique.

RAPPEL DES PRINCIPES DE L'ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

On sait que l'étude d'une courbe tension-courant, enregistrée au moyen du polarographe au cours d'une microélectrolyse, se limite, dans le cas de la séparation et du dosage des métaux, aux phénomènes cathodiques, et que si l'on veut pouvoir considérer la tension de polarisation cathodique comme égale à la tension appliquée au système, il faut que la tension de polarisation anodique et la chute de tension dans l'électrolyte soient réduites à des valeurs négligeables. On y arrive par l'emploi d'une cathode de très petite surface (électrode à gouttes de mercure) par rapport à celle de l'anode, et en rendant le milieu suffisamment conducteur par la présence d'un excès d'électrolyte non décomposable aux tensions considérées (électrolyte indifférent). Au cours d'une électrolyse effectuée dans ces conditions, l'intensité du courant et la vitesse de diffusion des ions du métal qui se dépose à la cathode, à un potentiel déterminé, sont proportionnelles à la différence des concentrations de ces ions, loin et tout près de la cathode où leur concentration, lorsque le courant augmente, finit, par devenir nulle quand on atteint l'intensité maximum avec laquelle l'électrolyse peut se faire (courant-limite). La relation entre la tension et le courant est donnée par l'équation:

$$-E = e_c = k + \frac{RT}{nF} \log \frac{I_l - I}{I} = k + 0.029 \log \frac{I_l - I}{I}$$

dans laquelle k est une valeur caractéristique pour chaque métal (indépendante de la concentration) et I_l une valeur proportionnelle à la concentration des ions du métal qui se dépose. k est égal à la valeur de la tension appliquée lorsque $I = \frac{1}{2} I_l$ (potentiel de demi-palier). Les valeurs de k et I_l sont directement mesurables sur les courbes tension-courant, comme par exemple sur celle de la Fig. 1, qui représente le polarogramme relatif à une solution neutre concentrée de $ZnCl_2$ contenant de faibles quantités de Pb et de Cd.

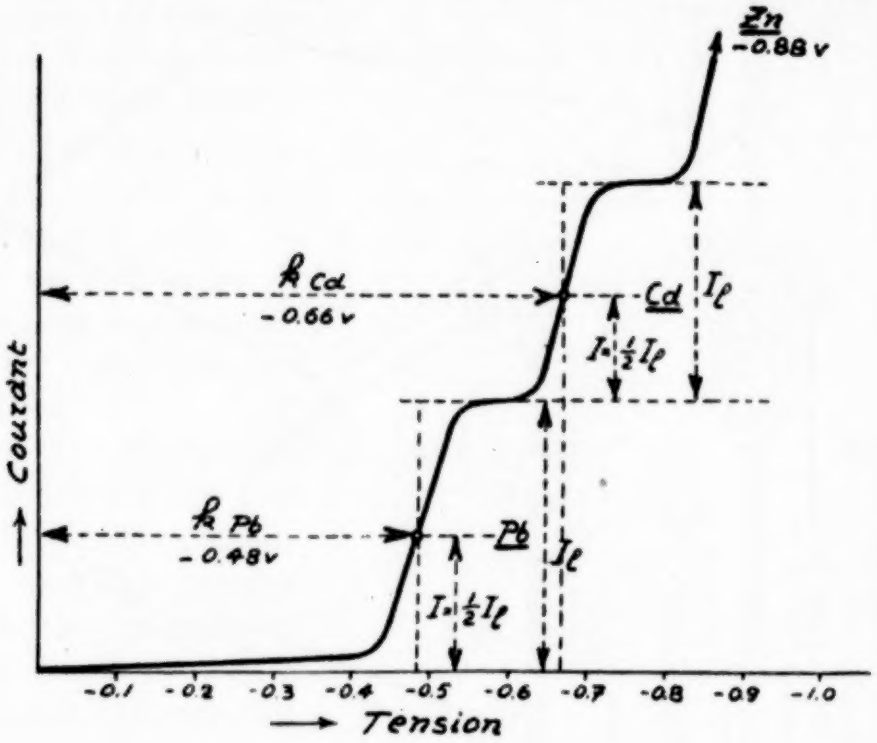
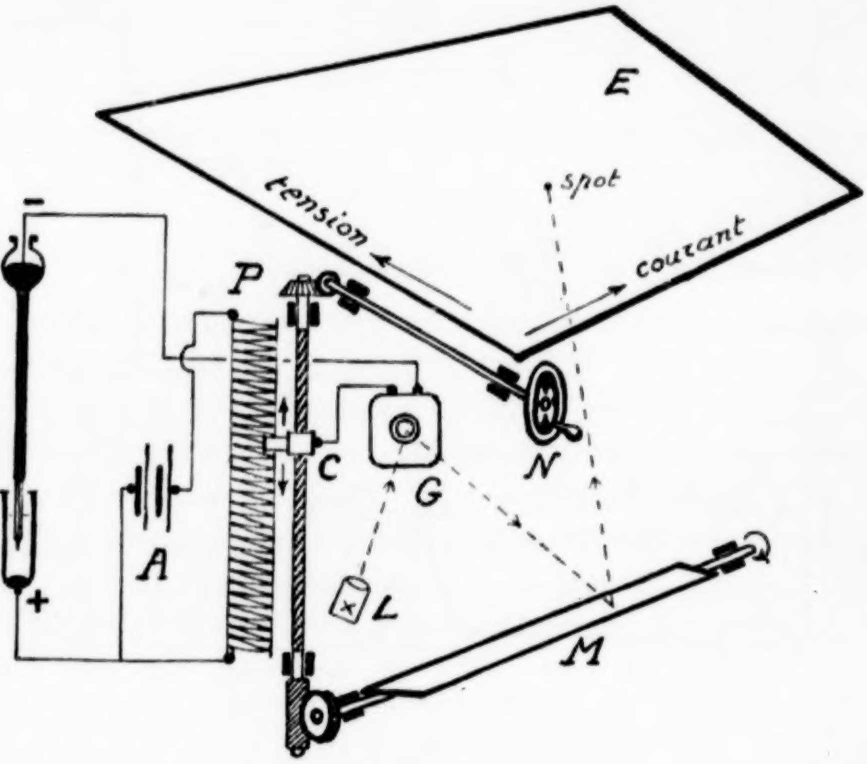


Fig. 1

APPAREILLAGE

Les polarographes classiques enregistrent les courbes tension-courant photographiquement d'une façon automatique. Plusieurs laboratoires de la métallurgie belge ont cependant construit eux-mêmes des polarographes à enregistrement manuel suivant un principe imaginé par le Professeur BRECKPOT, de Louvain. Nous avons construit deux polarographes, suivant ce principe, dont l'un est en service journalier depuis près de quatre ans. Ce montage schématisé sur la Fig. 2 est caractérisé par le fait que l'avancement du curseur sur la résistance potentiométrique est commandé par une manivelle qui, par un jeu de transmissions, entraîne simultanément la rotation d'un long miroir placé en-dessous d'un écran translucide (papier calque sur plaque de verre), sur lequel il réfléchit le spot lumineux du galvanomètre. En suivant au crayon les déplacements de ce spot, on trace, lors de l'augmentation progressive de la tension, la courbe tension-courant, la tension s'inscrivant en ordonnée et le courant en abscisse, axes qui sont l'inverse de ceux des polarogrammes enregistrés au moyen des appareils classiques. Ce montage, facile à réaliser, présente des avantages qui sont particulièrement appréciés dans les laboratoires industriels où les analyses sont généralement faites en série. Des anomalies dues, par exemple, à de mauvais contacts, à des concentrations inattendues, à la présence d'éléments gênants, à des maxima de courant, peuvent être constatées immédiatement par l'opérateur qui peut intervenir sans retard; la mesure de longueur des paliers correspondant au courant limite est facilitée grâce à l'amplification, ce qui est extrêmement intéressant, puisque toute la précision de la méthode dépend de l'exactitude avec laquelle la mesure des paliers peut être effectuée.



A = accumulateurs
P = résistance potentiométrique
C = curseur de la résistance
N = manivelle
Q = cellule d'électrolyse et électrode capillaire
L = lampe
G = galvanomètre
M = miroir
E = écran translucide

Fig. 2

On confectionne soi-même l'électrode à gouttes de mercure et les cellules d'électrolyse. L'électrode à gouttes consiste en un tube capillaire de 8 cm de longueur et de ± 0.4 mm de diamètre intérieur et étiré en pointe jusqu'à un diamètre intérieur de ± 0.025 mm. Ce tube est relié à un réservoir de mercure par un tube souple ou fixé à un système tel que celui que nous avons imaginé, lequel permet un réglage facile du débit et une alimentation avec un mercure toujours propre (Fig. 3). Les cellules d'électrolyse sont de simples tubes de 8 à 10 cm de longueur et de 2 cm de diamètre, dont le fond est traversé par un petit fil de platine.

Pour obtenir des résultats reproductibles, il importe en particulier: que le capillaire débite régulièrement sous une pression constante, que la température soit maintenue constante au 1/4 de degré près, que la concentration de l'électrolyte indifférent soit assez élevée, que l'oxygène de l'air dissous dans les solutions soit éliminé, que les maxima de courant soient supprimés.

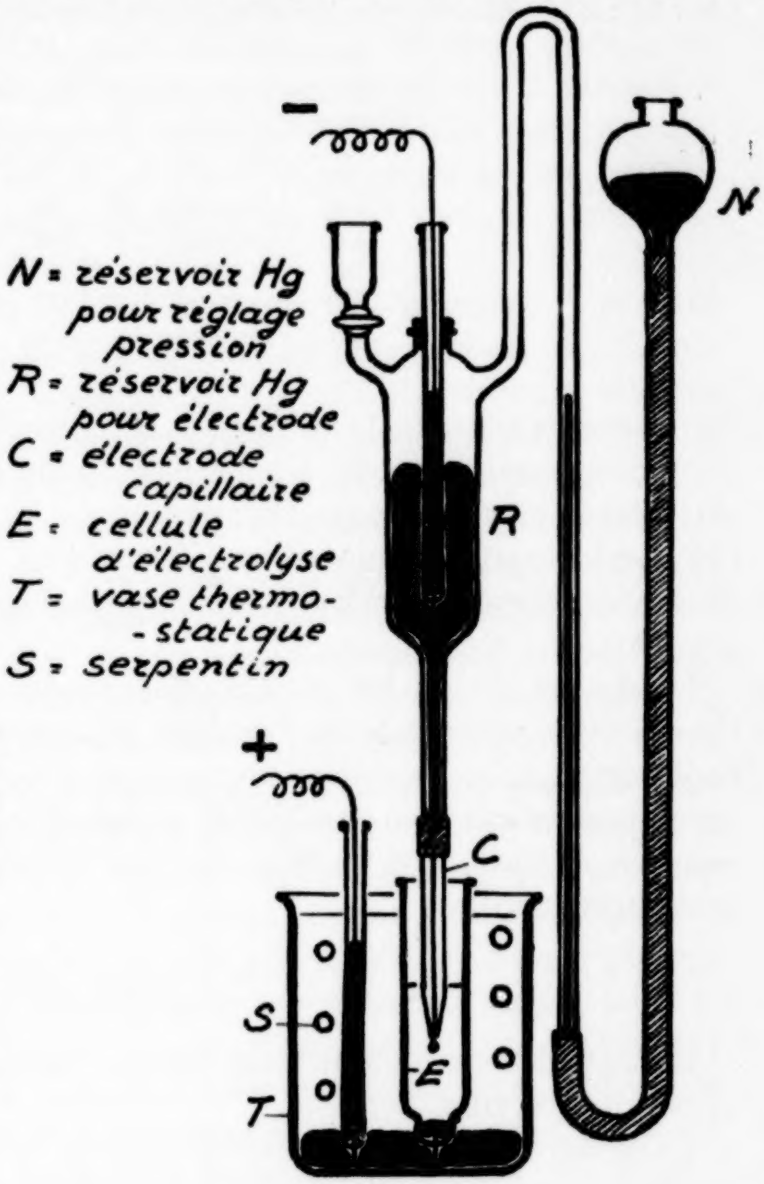

–
N
N = réservoir Hg pour réglage pression
R = réservoir Hg pour électrode
C = électrode capillaire
E = cellule d'électrolyse
T = vase thermo-statique
S = serpentin
R
+
C
S
E
T

Fig. 3

APPLICATIONS ET MODE OPÉRATOIRE

Dans la plupart des applications qui intéressent la métallurgie du zinc, il s'agit du dosage d'éléments dans une base zinc dont le sel en solution fonctionne comme électrolyte indifférent. Dans ce cas, on ne pourra donc envisager que le dosage d'éléments déposant avant le zinc, comme Cd, Pb, Sn, Cu, par exemple, dont les potentiels de réduction ou de demi-palier sont plus électro-positifs que celui du zinc, ainsi qu'on peut le voir sur le tableau qui suit, où ces potentiels sont exprimés en volts par rapport à l'électrode normale au calomel. En pratique, pour que deux métaux puissent être séparés, il faut que leurs potentiels de demi-palier soient écartés d'au moins 0.15 volt; or on voit, par exemple, qu'en milieu neutre ou faiblement acide il n'y a un écart que de 0.01 volt pour Sn et Pb et qu'en milieu alcalin l'écart pour Pb et Cd est tout aussi faible. Le choix du milieu est donc très important pour la suppression de ces coïncidences gênantes; souvent il est plus facile d'éliminer au cours d'un traitement prépolarographique approprié l'un des éléments gênants. D'autre part, certains éléments peuvent être présents à des concentrations beaucoup trop élevées pour permettre le dosage d'un élément intéressant plus électro-négatif; dans ce cas on peut choisir le milieu de façon que l'élément gênant soit amené sous forme d'un complexe ne déposant pas dans les limites de tension considérées, ou bien éliminer l'élément gênant avant de polarographier.

En solution neutre ou faiblement acide		En solution alcaline 1N	
Zn	— 1.06 volt	Zn	— 1.41 volt
Cd	— 0.63 ,,	Sn	— 1.18 ,,
Sn	— 0.47 ,,	Pb	— 0.81 ,,
Pb	— 0.46 ,,	Cd	— 0.80 ,,
Cu	+ 0.03 ,,	Cu	— 0.52 ,,

Le dosage du Pb et du Cd, simultanément ou individuellement, constitue l'application principale de l'analyse polarographique aux produits de la métallurgie du zinc. Ces produits peuvent être des *métaux* ou des *produits non métalliques*; dans tous les cas, dans un but de standardisation, on a choisi comme milieu une solution de $ZnCl_2$ à 30 % Zn et effectué l'élimination des élements gênants prépolarographiquement.

MÉTAUX

Il s'agit des zincs de diverses qualités, des alliages à base de zinc, des poussières et poudres de zinc.

Le dosage simultané du Pb et du Cd dans les zincs très purs est une des premières applications de la polarographie à la métallurgie du zinc. La méthode a trouvé une application particulièrement intéressante au zinc raffiné par distillation fractionnée dont le degré de pureté dépasse souvent 99.998 %. Les 0.002 % d'impuretés sont principalement du Pb, du Cd et du Fe. L'analyse spectrale permettait de doser Pb et Cd avec une sensibilité pouvant atteindre un peu moins de 0.001 %, la polarographie, avec le polarographe à enregistrement manuel, permet d'atteindre 0.0001 %; pour des teneurs de cet ordre, l'erreur ne dépasse pas 10 % de la quantité réelle. Le mode opératoire, dont les conditions ont été fixées par les travaux du Professeur BRECKPOT de Louvain, consiste à dissoudre dans un petit bécher de 100 ml 3 grammes de métal avec 15 ml de HCl concentré, et d'évaporer à sec, puis de reprendre avec quelques ml d'eau, en transvasant dans un petit cylindre gradué et en amenant le volume à exactement 10 ml. Cette solution est alors versée dans une cellule d'électrolyse, on la débarrasse de l'oxygène dissous par passage d'hydrogène, d'azote ou de gaz carbonique durant 10 minutes, et on polarographie à 25° C, avec un débit de l'électrode capillaire de 60 gouttes de mercure à la minute. Le passage de la mesure de la longueur des paliers aux concentrations se fait en utilisant des courbes de dosage que l'on aura établies pour chaque capillaire et pour diverses sensibilités du galvanomètre, en partant de solutions préparées synthétiquement et dont les concentrations correspondent à des pourcentages déterminés de Pb et Cd. La méthode est un peu plus longue que la spectrographie, mais on peut néanmoins déterminer simultanément Pb et Cd dans une série de 20 échantillons de zinc fin, en 120 minutes.

Le dosage polarographique du Pb et du Cd s'applique également bien aux alliages à base de zinc extra pur, dont les Zamaks sont les plus connus; ces alliages contiennent environ 4 % de Al, certains jusqu'à 2.5 % de Cu. Lorsque ces alliages ne contiennent pas de Cu, l'analyse s'effectue suivant le mode opératoire décrit pour le zinc fin; à noter que la solution est dans ce cas toujours trouble par le fait de l'hydrolyse de $AlCl_3$, ce qui ne gêne du reste pas la polarographie. Lorsque les alliages contiennent du Cu, le palier dû à ce métal est gênant et il est nécessaire de le supprimer; plutôt que de changer le milieu, nous préférons éliminer Cu avant polarographie en procédant comme suit: 3 grammes d'alliage sont dissous avec 15 ml HNO_3 concentré; après évaporation à ± 7 ml, on dilue à 50 ml avec de l'eau, puis on électrolyse durant une demi-heure, avec anode rotative; après électrolyse, l'anode sur laquelle il a pu se déposer un peu de Pb est plongée dans l'électrolyte qui redissout rapidement le dépôt éventuel. L'électrolyte est alors évaporé à sec, on reprend avec 10 ml HCl et on retourne à sec pour continuer comme dans le cas d'un alliage sans cuivre. Certains alliages à base de zinc fin, pour usages spéciaux, contiennent jusqu'à près de 1 % de Pb; le dosage polarographique du Cd dans de tels alliages exige l'élimination préalable du Pb, on procède par électrolyse en solution nitrique et en continuant comme pour les alliages contenant du Cu. Notons que pour les alliages à base de zinc fin dans lesquels la somme des constituants ne dépasse pas 10 %, on peut sans inconvénient utiliser les courbes de dosage établies pour le zinc fin. Remarquons encore que le zinc extra pur et ses alliages ne contiennent normalement pas de Sn dont le potentiel de réduction coïnciderait avec celui de Pb en solution neutre ou faiblement acide; dans les conditions adoptées, le Sn exceptionnellement présent, serait éliminé lors de l'évaporation à sec de la solution chlorhydrique, soit par volatilisation sous forme de $SnCl_4$, soit par insolubilisation sous forme d'oxyde hydraté.

La méthode polarographique est également appliquée au dosage du Cd dans les zincs de qualités ordinaires dont le degré de pureté peut varier de 99 à moins de 97 % et qui contiennent souvent plus de 1 % de Pb, quelques centièmes de Fe, fréquemment du Sn et du Cu. Le Cd peut s'y trouver à des teneurs allant de quelques centièmes à plus de 0.5 %. La polarographie permet dans le cas de ces zincs de réaliser un gain de temps important, l'analyse par la voie ordinaire étant longue, et la spectrographie pas volontiers appliquée. La teneur en Pb généralement élevée est gênante, mais nous avons trouvé que l'élimination de cet élément se faisait d'elle-même en procédant comme suit: 3 grammes de métal sont attaqués par 15 ml de HCl concentré en ajoutant à la fin 0.5 ml de HCl bromé pour dissoudre complètement le cément; après évaporation à sec, on amène comme précédemment le volume à 10 ml. Le Pb est en majeure partie insolubilisé comme $PbCl_2$ et celui qui reste en solution est en quantité trop faible pour être gênant. Pour supprimer le maximum de courant, on ajoute, après élimination de l'oxygène dissous, 2 ml d'une solution de gélatine à 0.5 g par litre. Les courbes de dosage doivent naturellement avoir été établies en présence de la même quantité de solution de gélatine. Lorsque les zincs contiennent plus de 0.02 % de Sn, il est préférable d'effectuer la dissolution par HNO_3 et de séparer ensuite par filtration l'acide méta-stannique; on évapore ensuite le filtrat à sec, on reprend par 10 ml de HCl et retourne à sec en continuant comme pour les zincs exempts de Sn. S'il y a présence de cuivre en quantité appréciable, on l'élimine par électrolyse. En l'absence de Sn et/ou Cu, on peut ainsi doser Cd dans une vingtaine d'échantillons dans un délai de 2 heures; pour des teneurs de l'ordre de 0.2 %, l'erreur est de ± 2.5 % de la teneur réelle.

Dans le cas des poussières et des poudres, l'analyse polarographique est particulièrement utile pour le dosage du Cd dans les poussières de zinc de distillation qui peuvent en contenir plus de 1 %; on procède par dissolution dans HCl concentré et en polarographiant en présence de gélatine.

PRODUITS NON-MÉTALLIQUES

Ces produits comprennent les minerais crus ou grillés (blendes, calamines), des sous-produits tels que les poussières d'appareils de dépoussiérage électrique, des résidus thermiques divers (cendres, oxydes), des résidus d'extraction par voie humide, des céments, des solutions, des oxydes purs, etc. Dans la plupart de ces cas, c'est encore l'application au dosage du cadmium qui s'est révélée particulièrement avantageuse par le gain de temps considérable qu'elle permet de réaliser et la précision que l'on peut atteindre. La diversité de ces produits au point de vue de leur composition fait qu'il n'est pas possible d'établir un mode opératoire absolument général, mais dans tous les cas nous opérons dans la base zinc (électrolyte indifférent) et si certains produits n'apportent pas la quantité voulue de zinc, parce que trop pauvres ou parce que la prise est trop faible, nous ajoutons une quantité de solution de $ZnCl_2$ pur suffisante pour créer l'excès nécessaire d'électrolyte indifférent. D'autre part, il est le plus souvent difficile d'établir des courbes de dosage, on procède alors par la méthode de l'ajoute dosée qui consiste à opérer sur deux prélèvements à l'un desquels on ajoute une quantité dosée de Cd (sous forme d'une solution de $CdCl_2$) correspondant à un pourcentage déterminé. Les deux prélèvements sont traités de la même façon et polarographiés dans les mêmes conditions; le % Cd cherché est donné par la formule:

$$\% \, Cd = \frac{t \cdot a}{(b - a)}$$

t étant le % correspondant à l'ajoute dosée, b la longueur du palier mesurée sur le polarogramme de la solution + l'ajoute, a celle mesurée sur le polarogramme de la solution sans ajoute.

Dans le cas des minerais crus ou grillés, dont la composition est toujours approximativement connue, le mode opératoire, en vue du dosage du Cd, varie suivant les quantités de Pb et de Cu présentes. S'il s'agit d'un minerai ne contenant du Pb et du Cu qu'à des pourcentages ne dépassant pas le double du % présumé de Cd, on attaque directement 1 gramme de matière par 15 ml de HCl concentré et on réduit le volume par évaporation à la moitié; on transvase dans un ballon jaugé de 100 ml et après avoir complété le volume on filtre dans un vase sec; on prélève 5 ml du filtrat que l'on place dans un bécher de 100 ml, on ajoute 10 ml de solution de $ZnCl_2$ pur à 30% Zn, on évapore à sec, reprend par de l'eau en amenant le volume à 10 ml et on polarographie dans les conditions habituelles. S'il s'agit d'un minerai plombeux sans Cu, on attaque 1 gramme par 10 ml HCl et 5 ml HNO_3 et évapore à sec. On reprend par 1 ml HCl et 50 ml d'eau puis on transvase dans un ballon de 100 ml; on ajoute alors 10 ml NH_4OH concentré, on mélange et complète le volume. On filtre et prélève 5 ml pour terminer comme précédemment. S'il s'agit d'un minerai cuivreux, contenant ou non du Pb, on attaque 1 gramme par 15 ml HCl et 2 ml H_2SO_4. On évapore à fumées blanches, reprend par de l'eau, transvase dans un ballon de 100 ml en diluant à 50 ml, puis ajoute 2 ml d'une solution d'hyposulfite de soude à 200 grammes par litre; après avoir fait bouillir jusqu'à coagulation du précipité, on refroidit et complète le volume. On filtre, prélève 5 ml et continue comme dans le cas précédent. On aura bien entendu traité de la même façon une prise (deux s'il s'agit d'une série) avec ajoute dosée de Cd. Alors que le dosage du Cd dans les minerais exige par la voie ordinaire 1 ou 2 jours, il peut être exécuté en 1 heure par la polarographie suivant l'un des modes opératoires que nous venons de décrire; l'erreur pour des teneurs de l'ordre de 0.3% est de ± 5% de la teneur réelle.

En principe, on peut procéder pour le dosage du Cd dans les autres produits non-métalliques comme pour les minerais. S'il s'agit de solutions, on évapore la prise à sec et on traite le résidu d'évaporation comme indiqué pour les minerais.

Les diverses applications que nous venons de voir sont la plupart d'une routine journalière; la méthode polarographique rend cependant toujours de nouveaux services dans beaucoup de cas qui intéressent la métallurgie du zinc, en particulier chaque fois qu'il s'agit de doser de faibles quantités de Pb, Cd ou Zn. Par exemple, on a eu à doser récemment le Zn passé en solution dans de l'eau au cours d'essais de corrosion de ce métal; on a procédé sur 10 ml d'eau à laquelle on ajoutait 2 grammes de NH_4Cl et 1 ml de NH_4OH concentré, puis en polarographiant après passage dans courant d'azote durant 10 minutes; les teneurs étaient de l'ordre du milligramme et du centigramme par litre; on a polarographié dans les mêmes conditions des solutions types correspondant à des concentrations de 0.005 à 0.010 grammes par litre de Zn.

RÉSUMÉ

En conclusion, l'application de l'analyse polarographique aux produits de la métallurgie du zinc est particulièrement intéressante pour le dosage de Pb, Cd et Zn à l'état de traces ainsi qu'à des concentrations pouvant atteindre 10%. L'emploi du polarographe à enregistrement manuel peut être considéré comme très pratique dans le cas de ces applications.

SUMMARY

The application of polarographic analysis to products of zinc metallurgy is of particular interest for the estimation of traces of Pb, Cd, and Zn and in concentrations up to 10%. The use of a manually registering polarograph is considered to be very convenient in these cases.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung der polarographischen Analyse auf Produkte der Zinkmetallurgie ist für die Bestimmung von Pb, Cd und Zn von besonderer Bedeutung, und zwar sowohl für Spuren dieser Metalle als auch für Konzentrationen, die 10% erreichen können. Die Benutzung eines Polarographen mit Handregistrierung kann für diese Zwecke als sehr praktisch angesehen werden.

Reçu le 13 mars 1948

DISCUSSION

M. **Hering** (Paris): Dans quel milieu et à quel potentiel le débit de l'électrode capillaire de 60 gouttes/minute correspond-t-il? Pour un temps de goutte aussi court, n'observe-t-on pas d'instabilité du courant?

Réponse: Le débit de 60 gouttes/minute est relatif à un milieu de $ZnCl_2$ (solution à 30% Zn) et à un potentiel de −0.5 volt. Pour ce temps de goutte, le courant est parfaitement stable si le capillaire est suffisamment fin et si le poids d'une goutte n'est que de ± 2.5 mg.

Dr A. **Claessen** (Eindhoven): Quelle est l'influence du Tl sur la détermination du Pb et sur Cd dans le zinc?

Réponse: En milieu neutre ou faiblement acide, le Tl coïnciderait avec le Pb, cependant le zinc ne contient normalement pas de Tl.

Dr A. **Claessen** (Eindhoven): Pourquoi opère-t-on en solution chlorhydrique et non nitrique?

Prof. R. **Breckpot** (Louvain): Surtout parce que la solubilité du $ZnCl_2$ est beaucoup plus élevée que celle du $Zn(NO_3)_2$, et qu'en opérant en milieu chlorhydrique il est possible de doser des impuretés jusqu'à une concentration de 10^{-4}%.

M. **Hering** (Paris): La sensibilité du dosage de Cu et de Cd, dans des substances de base non susceptibles d'être déposées par électrolyse, peut être augmentée en procédant à une concentration préalable du Cu et du Cd, par électrolyse avec anode de Hg. Le mercure séparé de l'électrolyte peut alors être traité par un courant d'air (pour oxyder Cu et Cd), puis par HCl. La solution est ensuite polarographiée après neutralisation à l'ammoniaque. La récupération de Cu et de Cd est quantitative à quelques centièmes de mg près, pour des quantités jusqu'à 0.2 mg.

Dr G. **HALLIE** (Geleen): Le dosage du Cd par polarographie semble plus général que celui du Pb que l'on applique dans certains cas seulement; ne peut-on pas doser le Cu ? ou préfère-t-on le doser par la méthode classique ainsi que le Pb lorsqu'il s'agit de teneurs élevées?

Réponse: En ce qui nous concerne, tel est bien le cas jusqu'ici; mais il est évident que chaque laboratoire adapte et utilise la méthode polarographique suivant ses besoins et d'après les avantages que cette méthode peut procurer par rapport aux autres.

Mr G. **SEMPELS** (Baelen): Pour la détermination du Cu dans le zinc, nous donnons la préférence à la méthode spectrographique lorsqu'il s'agit de petites teneurs, mais pour des teneurs plus fortes nous opérons par polarographie en milieu fortement ammoniacal. La méthode polarographique convient parfaitement pour les forts pourcentages, nous dosons Cu, Cd et Zn jusqu'à 10% avec une grande précision, et jusqu'à 20% avec une précision suffisante pour des contrôles rapides de fabrication.

Mr A. **JULIARD** (Brussels): In regard to the manual polarograph of Prof. **BRECKPOT** used by Mr **FAVRE**, I would like to communicate that we use in our laboratory a similar apparatus imagined by Mr **VAN CAKENBERGH** with this difference that, instead of the mirror, it is the paper on which the polarographic curve is registred, that moves. The apparatus is easily built and can be put in hands of careless students.

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE QUELQUES CONSTITUANTS DU VERRE

par

V. VANDENBOSCH

Laboratoire de Chimie Analytique et Minérale, Université de Louvain (Belgique)

L'analyse polarographique a déjà été appliquée avec succès au dosage de traces en présence de doses massives d'autres éléments. Les verres, mélanges parfois fort complexes, ont la réputation d'être rebelles à toute analyse rapide; les séparations exigent trop de temps. En polarographie au contraire, les séparations à effectuer sont rares et la vitesse d'analyse y gagne considérablement.

Une méthode d'analyse des éléments calcium, baryum, sodium et potassium ensemble, aluminium, zinc et plomb a été essayée et fait l'objet de cette publication.

MISE EN SOLUTION DU VERRE ET DISPOSITIF DE MESURE

Mise en solution

Comme pour l'analyse ordinaire il faut obtenir une solution des éléments constitutifs du verre afin de pouvoir les analyser à l'aide de l'électrode à gouttes. La fusion alcaline ne convient pas s'il faut doser les alcalins; de plus, elle n'élimine ni le SiO_2, ni le B_2O_3. Ces derniers peuvent, pendant l'analyse, former des insolubles avec les autres constituants du verre.

L'attaque à l'acide fluorhydrique suivie d'une évaporation en présence de $HClO_4$, élimine la silice et l'anhydride borique. Afin de chasser complètement l'acide fluorhydrique, il faut chauffer le résidu dans un bain d'air, sans que les sels ne fondent.

D'après D. DOBROSSERDOW[1], le $Al(ClO_4)_3$ se transforme en Al_2O_3 par calcination. Nous avons cependant observé qu'en présence de perchlorates de sodium, calcium et baryum une partie de l'aluminium se volatilisait pendant la calcination (voir Tableau I).

La réaction est probablement la suivante:

$$Ca(ClO_4)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 4\,O_2$$
$$2\,Al(ClO_4)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 6\,ClO_2 + 9/2\,O_2$$
$$Al_2O_3 + 3\,CaCl_2 \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CaO$$

Bibliographie p. 582

En chauffant les sels sans atteindre la fusion, c.à.d. sans décomposition des perchlorates, on ne s'aperçoit d'aucune perte en aluminium; l'interprétation ci-dessus nous semble satisfaisante.

TABLEAU I

CALCINATION D'$Al(ClO_4)_3$ EN PRÉSENCE DE $Ba(ClO_4)_2$, $NaClO_4$ ET $Ca(ClO_4)_2$

I. La température de décomposition a été dépassée	
Quantité d'Al_2O_3 théor.	Quantité d'Al_2O_3 trouvée
15.29	14.12
15.29	14.23
II. La température n'a pas dépassé la température de fusion des sels	
Quantité d'Al_2O_3 théor.	Quantité d'Al_2O_3 trouvée
15.29	15.27
15.29	15.29
15.29	15.34

Toutes ces déterminations ont été effectuées par la méthode à la 8-oxyquinoléine.

Les résultats du Tableau I montrent que la température doit être réglée de façon à ne pas atteindre la fusion des perchlorates. Parfois le verre ainsi traité n'est pas complètement solubilisé; la solution est trouble dans le cas de la présence simultanée de baryum et d'ions sulfate. Dans ce cas, il faut effectuer une fusion alcaline pour doser le baryum (voir plus loin).

Dispositif de mesure

L'appareil. L'appareil que nous avons employé est un polarographe à inscription manuelle, construit au laboratoire de Louvain suivant les instructions du Professeur BRECKPOT. Les courbes polarographiques, de grand format, sont tracées en repérant chaque fois le maximum de déviation galvanométrique.

Le capillaire. Le temps de goutte de 3 sec, généralement préconisé, ne convient pas, l'amplitude des oscillations galvanométriques étant trop grandes pour tracer la courbe à la main. Un temps de goutte d'une seconde suffit amplement.

La vitesse de goutte augmente, quand le potentiel de polarisation s'accroît au delà de −0.56 V. Le capillaire est choisi de telle sorte que le temps de goutte, pour un potentiel de −2 V et une pression d'environ 30 cm de mercure, soit égal à une seconde environ, dans une solution d'hydroxyde de tetraméthylammonium à 0.2%.

Il suffit d'augmenter la pression exercée sur le capillaire pour obtenir le même temps de goutte pour des potentiels plus positifs que −2 V.

Il ne faut pas choisir de capillaire, dont le diamètre intérieur est trop grand; l'adsorption des ions augmentant avec la masse des gouttes, il devient plus difficile de supprimer les maxima des courbes polarographiques. Un poids de goutte plus petit que 5 mg (mesuré à 0 V) est préférable.

Bibliographie p. 582.

SODIUM ET POTASSIUM

Les potentiels de mi-vague des deux alcalins sont trop voisins pour pouvoir doser l'un d'eux en présence de l'autre. On obtient une vague unique, qu'il faut exprimer en oxyde soit de sodium soit de potassium. Ce problème présente beaucoup d'analogie avec celui du dosage gravimétrique des alcalins sous forme de sulfate[3]. L'erreur commise est la même dans les deux cas. D'après MAYER[4] le dosage se fait en milieu alcalin en présence de l'hydroxyde de tetraméthylammonium, base quaternaire jouant le rôle d'électrolyte indifférent. Son potentiel de dépôt est –2.8 V.

Influence des ions hydrogène

La base quaternaire déplace la vague de l'hydrogène vers des potentiels négatifs. Lorsque la solution n'est pas assez alcaline, l'hydrogène se décharge à des potentiels plus bas et déforme la vague des alcalins. La fin de vague est inclinée et cela d'autant plus que le p_H est plus petit; un défaut de base quaternaire en est la cause.

Le p_H doit rester supérieur à 12. Il faut donc éviter l'addition d'un excès de H_3PO_4 (cet acide a pour but d'éviter les coïncidences) et l'emploi de solutions trop acides; ces solutions demandent une trop grande dose de base quaternaire.

Interférences

Pour éviter les interférences avec les autres constituants du verre, on effectue les dosages en présence de phosphates.

Plomb et Zinc. En milieu alcalin il se forme d'une part l'ion plombite, dont le potentiel de mi-vague est –0.81 V, et d'autre part l'ion zincate, se réduisant à –1.41 V. Une partie du plomb précipite sous forme de phosphate. Il suffit d'enregistrer le polarogramme à partir de –1.7 V.

En présence de ces deux ions la vague des alcalins est déformée et la longueur en est diminuée. Par une méthode appropriée de mesure on obtient cependant des résultats indépendants de la teneur en zinc ou plomb.

Aluminium. Il se forme l'ion aluminate, qui n'est pas réductible en-dessous de –2.8 V.

Calcium et Baryum. Ils forment des phosphates insolubles, sans entraîner d'alcalins[4].

Impuretés de l'électrolyte. La base quaternaire contient généralement des produits de décomposition, qui sont réduits au même potentiel que les alcalins. On peut en tenir compte pendant la mesure des longueurs de vague. La quantité de produits de décomposition augmente avec le vieillissement de la solution. La base quaternaire, fraîchement préparée à partir de l'iodure de tetraméthylammonium et l'hydroxyde d'argent, ne présente pas cet inconvénient.

Mesure des vagues

1. *En absence de plomb et zinc*

On trace les tangentes verticales à la courbe, la distance entre elles est considérée

Bibliographie p. 582.

comme la longueur de vague. Le pourcentage en alcalins est calculée à l'aide d'une courbe de dosage.

2. *En présence de plomb et zinc*

Dans ce cas la vague des alcalins est inclinée vers la gauche (Fig. 1). Ceci s'explique par le fait que le courant de diffusion est proportionnel au temps de goutte à la puissance 1/6. En augmentant le potentiel de polarisation le temps de goutte va en diminuant, de même le courant de diffusion. Si l'on mesurait la vague des alcalins comme indiqué ci-dessus, la mesure des courants de diffusion du zinc ou plomb et des alcalins se ferait à des potentiels différents, il s'en suivrait une diminution de la longueur de vague, comme le montre le Tableau II. Cette diminution de longueur est d'autant plus grande que la concentration de l'élément, se déchargeant à un potentiel plus positif, est élevée. Si l'on mesure les courants de diffusion du début et de la fin de vague au même potentiel, on obtient la longueur réelle. Ceci est illustré par la Fig. 1.

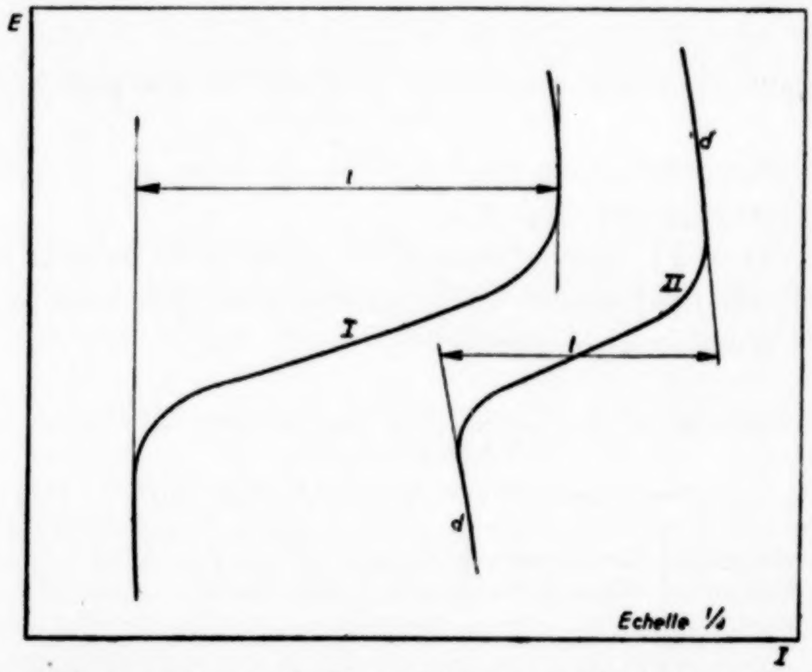


Fig. 1. I. Vague de sodium en absence de Zn ou Pb correspondant à 13.5 % Na_2O dans le verre
II. Vague de sodium en présence de Zn correspondant à 8.3 % Na_2O

On mène par le milieu de la vague une droite, parallèle à l'axe des intensités. On prolonge d et d' jusqu'à ce qu'ils coupent cette droite. Le segment ainsi délimité est alors la longueur de la vague, mesurée au potentiel de mi-vague. Il va de soi que les vagues servant à l'établissement de la courbe de dosage sont mesurées de la même façon.

Cette méthode de dosage a été vérifiée pour deux solutions synthétiques de zinc et sodium et cela pour des concentrations égales à 5 et 10 % de Na_2O et ZnO dans le verre. Ces résultats se trouvent dans le Tableau II.

Bibliographie p. 582.

TABLEAU II

Composition des solutions		Longueur de vague de sodium mesurée par la méthode des		Longueur de la vague de Na_2O en absence de zinc
ZnO	Na_2O	Tangentes verticales	Tangentes obliques	
5 %	5 %	88.5	92	92.5
5 %	5 %	88	94	93
10 %	10 %	162	181	181
10 %	10 %	165	183	181

Reproductibilité

Dans les tableaux ci-dessous on trouve les résultats d'analyses de sodium (plus potassium).

On a effectué les analyses sur quatre prises de verre et chaque solution ainsi obtenue a été polarographiée deux fois.

Les Tableaux III et IV démontrent qu'en présence de zinc la reproductibilité est moins bonne; on peut tracer les tangentes verticales avec une plus grande précision que les tangentes obliques.

TABLEAU III

REPRODUCTIBILITÉ EN ABSENCE DE ZnO

Prise de verre No.	Longueur de vague	Concentration en Na_2O par 100 ml	%
1	243	31.75	12.7
	245	32.0	12.8
2	249	32.5	13.0
	249	32.5	13.0
3	245	32.0	12.8
	244.5	31.95	12.75
4	247	32.25	12.9
	246	32.1	12.85

Erreur quadratique moyenne absolue 0.13
Erreur quadratique moyenne relative 1 %
Sensibilité du galvanomètre 21 ‰

CALCIUM

Le calcium est dosé d'après KIMURA[5] dans une solution de base quaternaire N/10.

Le potentiel de mi-vague est −2.23 V.

Cette vague se superpose partiellement à celle des alcalins.

Bibliographie p. 582.

TABLEAU IV

REPRODUCTIBILITÉ EN PRÉSENCE DE ZnO

Prise de verre No.	Longueur de vague	Concentration en Na_2O par 100 ml	%
1	156	21.2	8.5
	156	21.2	8.5
2	153	20.75	8.3
	151	20.5	8.2
3	151	20.5	8.2
	153	20.75	8.3
4	151	20.5	8.2
	150	20.35	8.1

Erreur quadratique moyenne absolue 0.17
Erreur quadratique moyenne relative 2 %
Sensibilité du galvanomètre 14 ‰

Dosage du calcium en présence d'alcalins

On pourrait songer au dosage de l'ensemble, alcalins et calcium, et après addition de H_3PO_4 au dosage des alcalins seuls, le calcium se déterminant par différence.

Cette méthode, d'ailleurs peu précise a été appliquée aux solutions synthétiques.

Ces solutions ont été préparées de la façon suivante. A 5.5 mg de CaO, se trouvant en solution sous forme de $CaCl_2$ ont été ajouté X mg de Na_2O sous forme de NaCl. Cette solution est portée à 100 ml. On prélève 4 ml, ajoute 0.4 ml de base quaternaire et polarographie. On mesure la vague totale des alcalins et calcium. Ajoute 0.05 ml d'H_3PO_4 N/20 pour précipiter le calcium et mesure la longueur de la vague des alcalins en tenant compte de la dilution. Les résultats se trouvent dans le Tableau V.

TABLEAU V

X Na_2O	Longueur de la vague Na_2O + CaO	Longueur de la vague de Na_2O après correction	Longueur de la vague du calcium
0	89	4	85
5	179	94.5	84.5
5	180	94	84
0	92	4	88
10	270	182	88
10	273	182	91

On voit d'après ce tableau que la reproductibilité devient plus mauvaise quand la concentration en sodium augmente. Pour les solutions préparées aux dépens de verre, la reproductibilité est fort mauvaise, nous supposons qu'il s'agit d'une réduction catalytique de l'hydrogène par du platine entré en solution. Une séparation

Bibliographie p. 582.

préalable du calcium paraît donc opportun. On précipite le calcium en milieu acide oxalique, oxalate d'ammonium de p_H 5 environ. Le précipité est filtré et calciné, pour transformer l'oxalate en carbonate. Le résidu est dissous dans le moins possible d'HCl. Un excès d'HCl risque de neutraliser la base quaternaire.

Influence de la concentration en calcium

La vague du calcium est caractérisée par un maximum très prononcé (Fig. 2). Toute tentative pour faire disparaître ce maximum a jusqu'à présent échoué. La valeur du courant de diffusion, se formant au dessus de ce maximum, n'est pas constant si on dépasse les 80 mg de CaO par litre. Il faut donc, avant de polarographier, diluer la solution en conséquence.

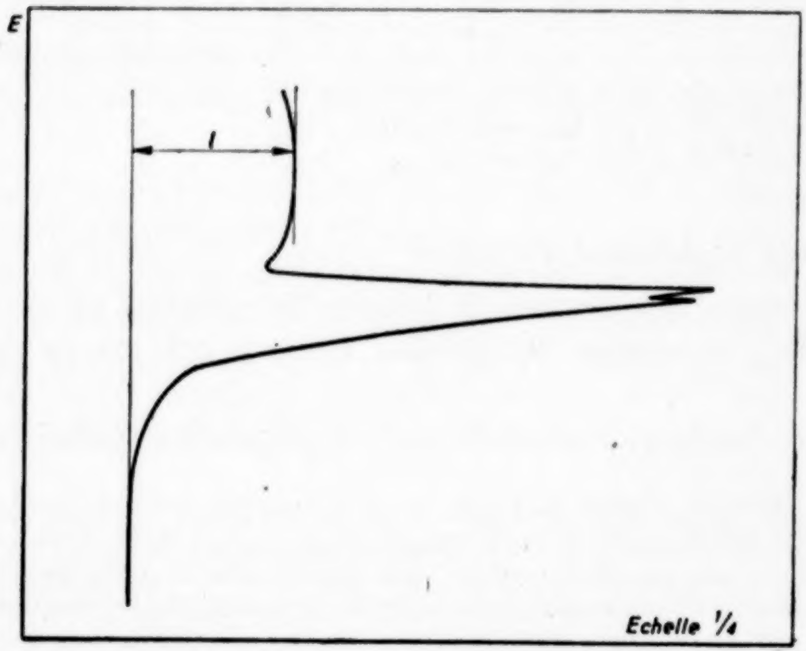


Fig. 2. Vague de calcium: 9.4 % CaO

Pour estimer de combien il faut diluer la solution on se base sur la différence de longueur de la vague, sodium plus calcium, avant et après avoir ajouté l'acide phosphorique (ceci s'effectue pendant le dosage des alcalins).

Mesure des courbes

Le courant de diffusion subit parfois une fluctuation soudaine. On le corrige en parcourant la courbe une seconde fois à l'envers (c.à.d. en inversant la marche du potentiomètre).

On enregistre seulement le début de la vague et la fin, se situant au-delà du maximum. La distance entre les deux tangentes verticales, éventuellement corrigée pour les impuretés contenues dans la base quaternaire, représente la longueur de la vague.

Bibliographie p. 582.

Interférences

Baryum, Magnésium et Plomb. Ils sont précipités en même temps que le calcium. En présence de grandes quantités de magnésium, celui-ci est entraîné partiellement. Ces éléments n'interfèrent généralement pas au dosage polarographique.

Dans le cas de verres riches en plomb où l'on doit doser de petites quantités de calcium, il y a avantage d'éliminer le plomb sous forme de PbS avant de traiter la solution avec l'oxalate.

Acide carbonique. Il faut soigneusement éviter l'absorption de CO_2 par la solution alcaline de calcium, sinon il se forme un précipité de $CaCO_3$.

Reproductibilité

Dans le tableau ci-dessous on trouve les résultats d'analyse d'un échantillon de verre à 4 % de CaO.

TABLEAU VI

Prise No.	Longueur de vague	Concentration de CaO pour 100 ml	%
1	106	4.85	3.88
	107	4.9	3.92
2	105	4.8	3.84
	108	4.95	3.96
3	112	5.15	4.14
	110	5.05	4.04
4	106	4.85	3.88
	105	4.8	3.84

Erreur quadratique moyenne absolue 0.1 %
Erreur quadratique moyenne relative 2.5 %
Sensibilité du galvanomètre 41 ‰

Note. La titrimétrie du calcium est sans aucun doute plus précise que la méthode polarographique à laquelle on doit cependant donner la préférence pour de verres contenant de l'oxyde de baryum ou de grandes quantités de magnésium.

BARYUM

Le baryum est dosé en présence de la base quaternaire. Le potentiel de mi-vague est −1.94 V.

Interférences

Alcalins. En absence d'alcalins la fin de vague est perpendiculaire à l'axe des intensités. Dans l'autre cas elle est plus ou moins inclinée, l'inclinaison étant fonction de la teneur en alcalins. La longueur de vague est mesurée comme l'indique la Fig. 3. Cette longueur est d'autant plus courte que la pente est plus

Bibliographie p. 582.

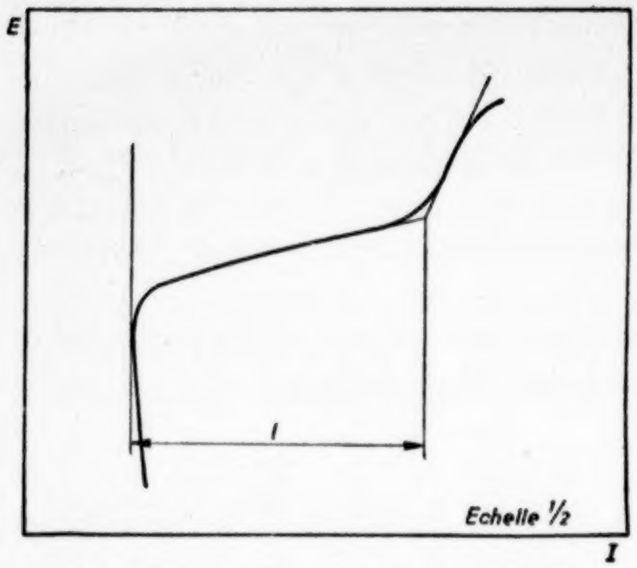


Fig. 3. Vague de baryum: 4.9 % BaO

forte. Il faut donc établir une famille de courbes de dosage de baryum en présence d'alcalins (pour des teneurs de 5, 10 et 15 % de Na_2O). La courbe de dosage du baryum en présence d'une quantité X de Na_2O se trace aisément par interpolation.

Quand la quantité de baryum est plus petite que 1 % la mesure est difficile. Il est avantageux de recourir à la précipitation du baryum par l'oxalate et l'alcool et de traiter le précipité comme il a été fait pour le calcium.

Plomb et zinc. En présence d'une quantité exagérée de ces éléments il y a lieu à les séparer au préalable par H_2S.

Sulfates. En présence de sulfates (généralement absents dans les verres au baryum) il faut procéder à la fusion alcaline du verre, après attaque préalable par HF et $HClO_4$. Sans cette précaution le $BaCO_3$ formé contient de l'acide silicique, susceptible de reprécipiter du baryum en milieu alcalin.

Reproductibilité

Dans le tableau suivant sont consignés les résultats obtenus pour trois prises de verre, à 13.5 % de Na_2O et 4.95 % de BaO.

TABLEAU VII

Prise No.	Longueur de vague	Concentration de BaO pour 100 ml	%
1	84	12.08	4.83
	85	12.2	4.88
2	84.5	12.14	4.85
	85.5	12.28	4.91
3	86.5	12.42	4.97
	85.5	12.28	4.91

Erreur quadratique moyenne absolue 0.05 %
Erreur quadratique moyenne relative 1 %
Sensibilité du galvanomètre 41 ‰

ALUMINIUM

L'aluminium est dosé en solution acide (p_H 3) en présence de LiCl comme solution de base. La vague de l'hydrogène précède immédiatement celle de l'aluminium, dont le potentiel de mi-vague est environ −1.7 V (Fig. 4).

Bibliographie p. 582.

La longueur de la vague et le potentiel de mi-vague sont influencés par la concentration en ions hydrogène et par la présence de colorants. Ces colorants ont pour but de supprimer le maximum de la vague. L'aspect de la vague et le potentiel de dépôt est influencé par des traces de platine, provenant du creuset où on effectue l'attaque, et par la présence d'ions fluor.

Tous ces facteurs seront étudiés séparément.

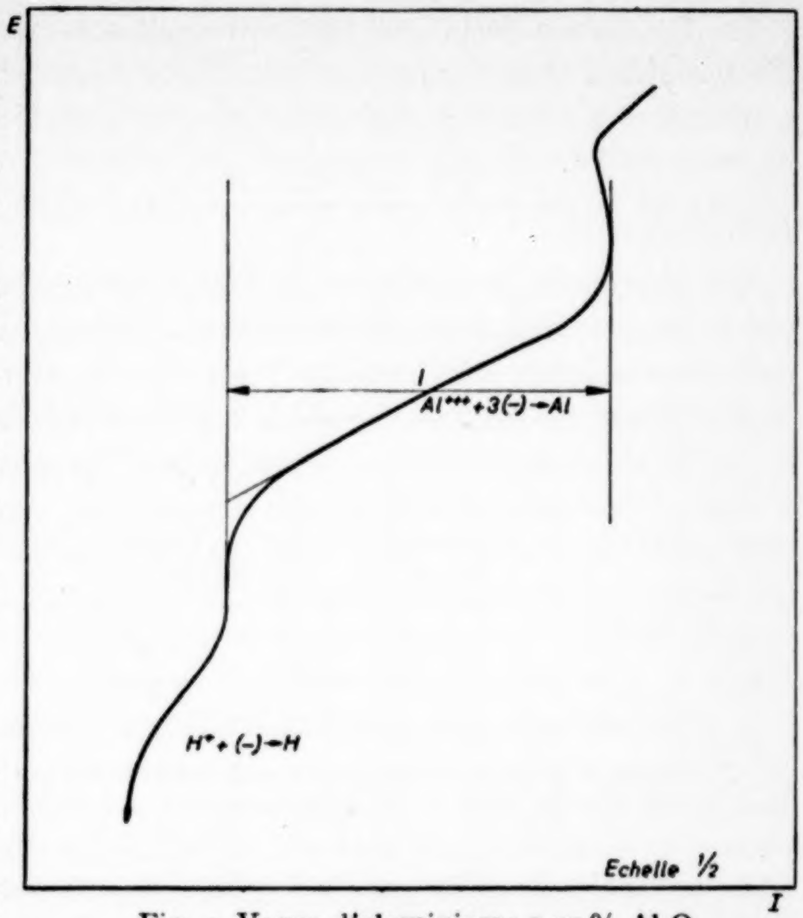


Fig. 4. Vague d'aluminium: 1.31 % Al_2O_3

Ions hydrogène

Lorsque la concentration en ions hydrogène augmente, la longueur de la vague d'aluminium devient de plus en plus grande. Cette influence a déjà été signalée par SEMERANO[6]. La variation de la longueur de vague en fonction de la concentration est donnée par la Fig. 5.

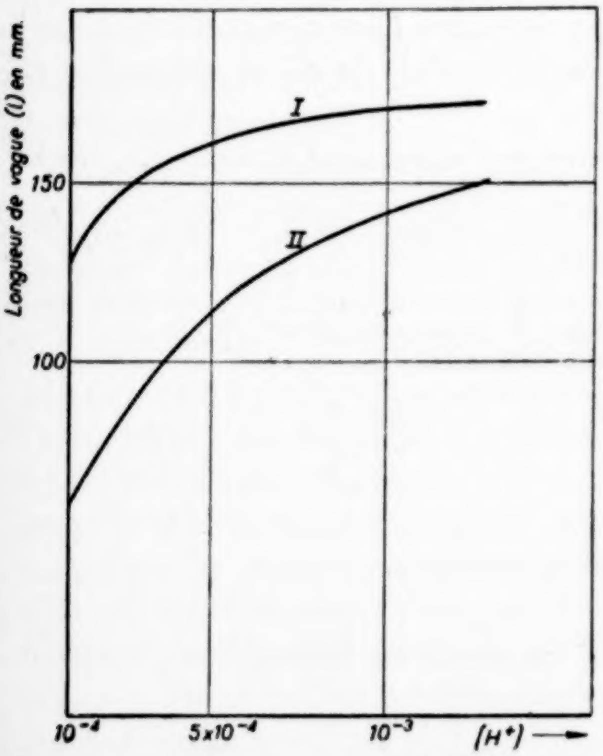


Fig. 5. Longueur de vague de l'aluminium en fonction de l'acidité de la solution I. 16.4 mg Al_2O_3 par 100 ml; sensibilité galvanométrique 2 %. II. 4 mg Al_2O_3 par 100 ml; sensibilité 8 %

Il faut stabiliser le p_H. L'emploi de tampons est exclu, car la réserve d'ions hydrogène de l'acide faible entre en jeu et donne lieu à une vague énorme d'hydrogène. Cette vague précède et coïncide partiellement avec la vague de l'aluminium. Il faut donc ajuster le p_H avec un acide fort. La concentration en ions hydrogène ne peut pas être trop grande; une solution millième normale convient bien.

D'après le diagramme la variation de la longueur de vague est plus forte pour les concentrations plus petites. Ceci explique pourquoi la reproductibilité est de moins en moins bonne, quand la concentration en aluminium diminue.

Bibliographie p. 582.

La diminution de la grandeur de vague doit être attribuée à l'hydrolyse du sel d'aluminium. Il se forme des ions $AlOH^{++}$ ou $Al(OH)_2^+$ dont le volume et par conséquent la vitesse de diffusion sont plus grands que les valeurs correspondantes de l'ion Al^{+++}.

Diméthyljaune

Les potentiels de mi-vague de l'hydrogène et de l'aluminium sont influencés par la concentration en diméthyljaune. Ceci est illustré par le Tableau VIII ou sont donnés les potentiels de mi-vague de l'hydrogène et de l'aluminium, pris au dépens d'une solution de $Al(ClO_4)_3$ à 4 mg de Al_2O_3 par 100 ml, et de p_H 3.

TABLEAU VIII

Potentiel de mi-vague	Traces d'indicateur*	1 goutte d'indicateur par 10 ml
de H_2	— 1.48 V	— 1.34 V
de Al	— 1.70 V	— 1.64 V

* Ces traces d'indicateur ont pour but de contrôler le p_H. Les valeurs des potentiels rapportés dans les Tableaux VIII et IX sont mesurées par rapport à l'électrode au calomel, KCl sat.

Le potentiel de mi-vague de l'hydrogène en absence de l'indicateur est -1.55 V. En présence de diméthyljaune, la pente de la vague d'aluminium augmente, c.à.d. qu'elle couvre une plus grande zone par rapport à l'axe des potentiels. Ceci est démontré par le Tableau IX, qui donne les potentiels de début, du milieu et de la fin de vague.

La surtension de l'hydrogène sur le mercure est donc notablement diminuée par la présence de diméthyljaune.

TABLEAU IX

Potentiel	Sans indicateur	Avec indicateur
du début	— 1.66 V	— 1.52 V
du milieu	— 1.68 V	— 1.64 V
de la fin	*	— 1.72 V

* La fin de vague est masquée par la formation d'un maximum.

Pour expliquer l'abaissement du potentiel de dépôt de l'aluminium, on peut admettre, que la réaction à l'électrode est la suivante:

$$H + AlOH^{++} + 2\,(-) = Al + H_2O$$

On conçoit que si la réduction de l'hydrogène est catalysée, celle de l'aluminium l'est aussi.

Bibliographie p. 582.

La formation d'hydroxydes mixtes d'aluminium est d'autant plus probable, que la réduction des ions H diminue l'acidité dans la couche de solution, voisinant la goutte. L'hydrolyse du sel d'aluminium y sera plus prononcée qu'au milieu de la solution. Le potentiel de mi-vague de l'hydrogène est plus abaissé par la présence de diméthyljaune que ne l'est celui de l'aluminium. Les deux vagues sont mieux séparées.

Il y a un inconvénient à l'emploi du diméthyljaune: la longueur de la vague dépend de la concentration en colorant, à cause de l'existence d'un maximum polarographique. Ce maximum est d'autant plus déprimé, que la concentration du colorant est plus grande. On constate, que le diméthyljaune est floculé par la présence de sels; la concentration de l'indicateur et, par conséquent, la longueur de vague de l'aluminium, varie en fonction du temps. On pourrait songer à diminuer la concentration de l'électrolyte de base, mais, sa concentration doit être assez grande pour éviter la création d'un champ électrique dans la solution. La présence de 0.2 équivalents de LiCl par litre convient bien. Il faut polarographier la solution immédiatement après la préparation et employer le chlorhydrate de diméthyljaune, la base se dissolvant mal dans une solution de p_H 3.

Platine

De petites quantités de platine, provenant de l'attaque du verre dans un creuset de platine, abaissent les potentiels de dépôt de l'hydrogène et de l'aluminium, tout comme le diméthyljaune, mais l'effet du platine sur cette dernière vague est plus prononcé. Les vagues de l'hydrogène et de l'aluminium sont à peine séparées. Il suffit d'éliminer le platine, sous forme de PtS_2, pour obtenir des courbes polarographiques normales.

La solution d'aluminium (p_H 1) qui contient des traces de platine est chauffée à ébullition. On fait passer pendant un quart d'heure un courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution. On fait encore bouillir la solution pendant 5 min et ajoute environ 50 mg de $CuCl_2$ en solution. On sature de nouveau par H_2S. Tout le PtS_2 est entraîné. L'H_2S est chassé par ébullition. On peut maintenant polarographier dans des conditions normales.

Il suffit d'éviter la formation de chlorures pendant l'attaque du verre, pour que la quantité du platine dissous soit si petite qu'elle ne puisse plus nuire à l'analyse. On a observé que la courbe d'aluminium est anormale quand le résidu de l'attaque du verre est repris par HCl. Il faut donc évaporer le résidu du verre avec $HClO_4$ jusqu'à siccité, sans atteindre la température de décomposition des perchlorates. La formation de chlore pendant la décomposition des perchlorates est aussi possible et contribuerait à l'attaque du platine.

Remarque. Dans le cas de verres contenant du manganèse, il se forme du MnO_2 pendant l'évaporation à l'$HClO_4$. Toute attaque de ce résidu insoluble par HCl est donc soigneusement à éviter.

Ions fluor

Les ions fluor forment avec l'aluminium AlF_3, non ionisé, qui n'est pas réduit

Bibliographie p. 582.

à l'électrode. Il suffit d'attaquer le verre par HF seulement pour ne plus voir apparaître la vague de l'aluminium. Une double évaporation par $HClO_4$ suffit pour éliminer tout l'HF.

Interférences

La présence de sodium, calcium et barium ne gêne pas, puisque le potentiel de réduction de ces éléments est plus négatif, que celui de l'aluminium.

Fer: La réduction en fer métallique se passe au potentiel de −1.33 V. En présence de grandes quantités de fer (de l'ordre de grandeur de la teneur en aluminium), il est très difficile de porter la solution à p_H 4. La coloration brune de l'hydroxyde de fer, qui se forme pendant la neutralisation, empêche de voir le virage de l'indicateur.

L'analyse de verres à forte teneur en Fe_2O_3 n'a pas été envisagée. Les petites concentrations en fer dans les verres non colorés ne gênent pas.

Plomb: De grandes doses de plomb peuvent être éliminées sous forme de PbS. Puis il faut chasser complètement l'acide sulfhydrique.

Zinc: On n'a pas observé d'interférences pour les verres analysés.

Reproductibilité

La vague est parfois irréproductible, lorsqu'on laisse accroître le potentiel au-delà de −1.9 V. En même temps le capillaire coule irrégulièrement. L'entrée dans le capillaire de petites bulles d'hydrogène, provenant de la réduction de la solution acide, en est probablement la cause. BURDETT ET GORDON[7] ont même observé la formation de ces bulles.

Si l'on sèche le capillaire par un papier filtre et qu'on laisse le mercure couler à l'air pendant un petit temps, les gouttes se forment de nouveau régulièrement.

Le Tableau X donne une idée de la reproductibilité dans le cas d'un verre à 1.98% en Al_2O_3.

TABLEAU X

Prise No.	Longueur de vague	Concentration d'Al_2O_3 par 100 ml	%
1	164	5.095	2.04
	162	5.03	2.01
2	162	5.03	2.01
	163	5.06	2.025
3	161	5.00	2.00
	164	5.095	2.04
4	156	4.845	1.94
	158	4.905	1.96

Erreur quadratique moyenne absolue 0.037 %
Erreur quadratique moyenne relative 1.9 %
Sensibilité du galvanomètre 4 %

Bibliographie p. 582.

ZINC

Le potentiel de mi-vague en milieu acide est -1.06 V. La solution de p_H entre 1 et 3 est polarographiée en présence de NH_4Cl.

Interférences

Ions hydrogène: Pour des valeurs de p_H plus grandes que 1, la fin de vague est inclinée.

Oxygène: La seconde vague de la réduction de l'oxygène s'étend jusqu'à la région du zinc. On l'élimine par barbotage d'un gaz inerte, de préférence CO_2, qui, plus lourd que l'air, protège mieux la solution. Dans ce cas l'emploi de godets découverts devient possible.

TABLEAU XI

Prise No.	Longueur de vague en mm	Concentration de ZnO par 100 ml	%
1	206	29.65	11.85
	203	29.2	11.65
2	206	29.65	11.85
	205	29.5	11.8
3	204	29.35	11.75
	205.5	29.55	11.85
4	205	29.5	11.8
	206	29.65	11.85

Erreur quadratique moyenne absolue 0.07 %
Erreur quadratique moyenne relative 0.6 %
Sensibilité du galvanomètre 14 ‰

Plomb: Un excès de plomb est précipité par H_2S en solution HCl ou $HClO_4$ 0.3 N. L'acidité du filtrat est ajustée en ajoutant la quantité calculée d'NH_4OH (après avoir chassé H_2S, bien entendu).

Reproductibilité

Le tableau XI donne les résultats d'analyse pour quatres prises de verre à 11.8 % de ZnO.

PLOMB

Le potentiel de mi-vague en milieu acide est -0.46 V. Le maximum de la vague du plomb disparaît par l'emploi de tylose ou de méthylrouge. En présence de tylose la solution mousse fortement lors du barbotage de CO_2. L'emploi du méthylrouge remédie à cet inconvénient. Dans ce dernier cas, la solution doit être exempte d'HNO_3.

Bibliographie p. 582.

Interférences

Oxygène: La première vague de réduction de l'oxygène précède immédiatement celle du plomb. Il faut donc chasser l'air par le CO_2.

Méthylrouge: La longueur de vague dépend de la concentration en colorant.

Reproductibilité

Le Tableau XII donne une idée de la reproductibilité pour un verre à 34.5 % de PbO.

TABLEAU XII

Prise No.	Longueur de vague en mm	Concentration en PbO par 100 ml	%
1	130	43.35	34.7
	131	43.7	34.95
2	130.5	43.5	34.8
	132	44.0	35.2
3	130	43.35	34.7
	129	43.0	34.4
4	128	42.7	34.15
	130	43.35	34.7

Erreur quadratique moyenne absolue 0.33 %
Erreur quadratique moyenne relative 0.95 %
Sensibilité galvanométrique 14 ‰

MODE OPÉRATOIRE

Dissolution du verre

250 mg d'échantillon en poudre sont attaqués par 3 ml HF et 1 ml $HClO_4$ dans un creuset de platine, supporté par un anneau d'amiante dans un creuset de fer formant bain d'air. On chauffe à petite flamme de façon à expulser l'excès d'$HClO_4$ en une demi-heure environ, sans atteindre le point de fusion des perchlorates. On rince les parois du creuset avec un peu d'eau, ajoute 1 ml $HClO_4$ et évapore de nouveau à sec en prenant les mêmes précautions. Le résidu est repris par 5 ml d'eau et quelques gouttes de $HClO_4$. Si l'attaque par HF a été bien conduite, il ne peut y avoir d'insoluble, sauf dans le cas de la présence simultanée de baryum et d'ions sulfate. La solution contenant éventuellement du sulfate de baryum en suspension est portée à 50 ml.

On prélève successivement trois fractions de 10, 20 et 10 ml.

Attaque des verres renfermant simultanément du baryum et sulfate

125 mg de verre sont traités par 1.5 ml HF et 1 ml $HClO_4$. On évapore à sec et fond le résidu avec 1 g Na_2CO_3. Le produit de la fusion est repris par l'eau et filtré. L'insoluble est lavé avec une solution à 1 % Na_2CO_3, redissous dans le moins possible de HCl et porté à 50 ml.

Cette solution sert exclusivement au dosage du baryum (voir ci-dessous).

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE

Fraction I (10 ml)

Les 10 ml sont portés à 20 ml:

A. On prélève 2 ml, qui sont introduits dans un tube polarographique sec contenant le mercure anodique.

Bibliographie p. 582.

1. On ajoute 0.5 ml $(CH_3)_4NOH$, thermostatise à 25° C et polarographie entre — 1.7 V et — 2.2 V avec une sensibilité galvanométrique de l'ordre de 5 %. On trace la vague du baryum.

2. Après avoir réduit la sensibilité à 1.5 % environ, on élève le potentiel jusqu'à — 2.5 V, ce qui fait apparaître la vague du sodium et calcium.

3. On ajoute 0.1 ml H_3PO_4, laisse déposer, et polarographie de nouveau. On obtient la vague du sodium et potassium. La différence entre les longueurs des vagues, obtenues sous 2 et 3, fournit une estimation grossière de la teneur en calcium, qui permet d'ajuster la concentration lors du dosage de cet élément.

B. 4 ml sont prélevés pour le dosage du zinc et du plomb.

On ajoute 1 ml NH_4Cl N et chasse l'oxygène par barbotage de CO_2 (10 min).

1. On polarographie entre — 0.7 V et — 1.3 V (sensibilité 1.5 à 5 %) pour le zinc.

2. On ajoute une goutte de méthylrouge (0.1 %), laisse encore barboter du CO_2 (3 min) et polarographie entre 0 V et — 0.7 V pour le plomb.

Fraction II (20 ml)

Cette fraction est portée à ébullition et additionnée goutte à goutte de 5 ml d'une solution bouillante d'oxalate ammonique à 4 %. On prolonge l'ébullition une minute et laisse refroidir. On filtre sur filtre sans cendres, lave le précipité à l'oxalate ammonique 0.1 % et calcine sur bunsen. On redissout le carbonate calcique formé dans le moins possible de HCl et dilue la solution pour obtenir une concentration en CaO inférieure à 80 mg au litre. On en prélève 4 ml, ajoute 0.4 ml de base quaternaire et polarographie entre — 1.7 V et — 2.5 V (sensibilité 5 à 10 %). On note la vague du calcium précédée éventuellement d'une vague de baryum.

Contrôle. On ajoute 0.05 ml H_3PO_4 M/2 et reprend le polarogramme. En présence d'alcalins (provenant d'une séparation imparfaite). On obtient une vague. Il importe de corriger la vague du calcium en conséquence.

Fraction III (10 ml)

Elle est additionnée d'une goutte de diméthyljaune à 0.1 %, neutralisée avec NaOH N à commencement du virage, puis avec NaOH N/20 à coloration jaune, ce qui donne un p_H voisin de 4. On ajoute 0.4 ml HCl N/20 et encore une goutte de diméthyljaune. On porte à 20 ml et prélève 4 ml. On ajoute 1 ml LiCl N et polarographie entre — 1.4 V et — 2 V pour le dosage de l'aluminium.

COMPARAISON DES RÉSULTATS D'ANALYSES

Cinq verres differents ont été analysés par polarographie et par l'une des méthodes gravimétriques. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau XIII.

TABLEAU XIII

Genre de verre	Méthode	Na_2O	CaO	BaO	Al_2O_3	PbO	ZnO
Laine de verre	polar.	12.83	9.41				
	grav.	12.9	9.40				
Verre à l'oxyde de baryum	polar.	13.54	3.94	4.89	2.00		
	grav.	[1]	4.00	4.96	1.98		
Verre à l'oxyde de zinc	polar.	8.3	0.094		4.0		11.8
	grav.	[1]	[2]		3.84		11.8
Cristal	polar.	10.0[3]				34.7	
	grav.	9.9[3]				34.5	
Verre à vitres	polar.	13.9	8.64		0.98		
	grav.	13.78	8.42		1.04		

Les espaces blancs correspondent à l'absence des éléments en question, ainsi par polarographie que par gravimétrie. [1] Pas dosé. [2] Pas dosable. [3] Pourcentage de K_2O.

Bibliographie p. 582.

La concordance entre la méthode gravimétrique et polarographique est satisfaisante.

Je tiens à remercier vivement Mr le Professeur **Breckpot**, qui a bien voulu prendre la direction de ce travail.

RÉSUMÉ

Une méthode de dosage des constituants du verre, Na et K ensemble, Ca, Ba, Al, Pb et Zn a été élaborée.

L'analyse est effectuée au dépens d'une solution de verre, préparée par dissolution dans HF et $HClO_4$. Les alcalins sont dosés en présence de $(CH_3)_4NOH$ et H_3PO_4, le baryum en présence ae $(CH_3)_4NOH$ seulement. Le calcium est séparé par l'oxalate, transformé en chlorure et dosé en présence de $(CH_3)_4NOH$. L'aluminium est polarographié en solution de p_H 3 en présence de LiCl et diméthyljaune. Le zinc est dosé en présence de NH4Cl, le plomb en présence de NH_4Cl et méthylrouge.

L'influence réciproque de chaque élément constitutif du verre a été discutée. La concordance entre méthode gravimétrique et polarographique a été démontrée.

SUMMARY

A method is described for the determination of the following constituents of glass: Na and K together, Ca, Ba, Al, Pb and Zn.

The analysis is carried out on a solution from the glass prepared by dissolving it in HF + $HClO_4$. The alkali metals are determined in the presence of $N(CH_3)_4OH + H_3PO_4$, and barium in the presence of $N(CH_3)_4OH$ only. Calcium is separated as oxalate, transformed into chloride and determined in the presence of $N(CH_3)_4OH$. Aluminium is polarographed in a solution of pH 3 in the presence of LiCl and dimethyl yellow. Zinc is determined in the presence of NH_4Cl, and lead in the presence of NH_4Cl and methyl red.

The relative influence of each constituent element of the glass is discussed and it is shown that there is good agreement between the gravimetric and polarographic methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Bestimmungsmethode für Glaskomponenten, Na und K zusammen, Ca, Ba, Al, Pb und Zn wurde ausgearbeitet.

Bei der Analyse wird von einer Glaslösung ausgegangen, die durch Auflösung in HF und $HClO_4$ bereitet wurde. Die Alkalimetalle werden bei Anwesenheit von $(CH_3)_4NOH$ und H_3PO_4 bestimmt. Barium bei Anwesenheit von nur $(CH_3)_4NOH$. Kalzium wird mit Hilfe von Oxalat abgeschieden, in Chlorid umgesetzt und bei Anwesenheit von $(CH_3)_4NOH$ bestimmt. Aluminium wird in einer Lösung von p_H 3 und in Anwesenheit von LiCl und Dimethylgelb polarographiert. Zink wird bei Anwesenheit von NH_4Cl bestimmt, Blei bei Anwesenheit von NH_4Cl und Methylrot.

Die gegenseitige Beeinflussung aller Glas zusammenstellender Elemente wurde diskutiert. Die Übereinstimmung zwischen der gravimetrischen und polarographischen Methode wurde bewiesen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gmelin, 35 B, 218. 8ème édition.
[2] V. Vandenbosch, *Mededeel. der Vlaam. Chem. Ver.*, 8 (1946) 98.
[3] V. Mayer, *Z. Anal. Chem.*, 92 (1933) 401.
[4] V. Mayer, *Z. Anal. Chem.*, 92 (1933) 321.
[5] G. Kimura, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 4 (1932) 386.
[6] G. Semerano, *Mikrochemie*, v.m. Microchimica Acta, 25 (1938) 191.
[7] R. Burdett, B. Gordon, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 843.

Reçu le 2 Avril 1948

DISCUSSION

M. **Hering** (Paris):

1. Comment expliquez-vous l'influence exercée par la présence de Zn et Pb sur la vague des alcalins?

2. Comment tenez vous compte des produits de décomposition de la base quaternaire? En déterminant le courant de diffusion de l'électrolyte de support et en le retranchant de celui observé en présence d'alcalins?

3. Cette méthode, est elle praticable pour une analyse qu'on doit faire journellement?

Réponses:

1. L'intensité du courant de diffusion d'un élément diminue avec des différences de potentiel croissantes. La réduction de deux éléments différents (Zn et Na, p. ex.) donne un courant de diffusion total dont la variation en fonction du potentiel est d'autant plus grande, que l'élément moins électropositif est plus abondant. En appliquant à la vague des alcalins des tangentes verticales, on mesure le courant de diffusion de la première vague (Zn ou Pb) au potentiel de début de vague des alcalins et le courant de diffusion total au potentiel de fin de vague. Le courant de diffusion des alcalins est la différence de ces deux valeurs. Il s'ensuit que la longueur de vague mesurée est influencée par la présence d'éléments moins électropositifs.
Par une méthode appropriée de mesure on élimine cette influence.

2. On peut aussi déterminer la courbe de dosage sans faire la correction pour les impuretés de l'électrolyte de base. Toutefois il faut effectuer le dosage des alcalins dans les mêmes conditions.

3. Cette méthode convient bien pour les analyses en série. L'analyse des constituants du verre, comme elle est élaborée dans cette publication, peut être effectuée en 4 à 6 heures. Le cas, où il faut éliminer au préalable quelques constituants (excepté le calcium) se présente rarement. Les précautions à prendre sont nombreuses, mais un chimiste bien routiné pourra surmonter toute difficulté.

Mr A. **Juliard** (Brussels): We wish to draw the attention about the fact that one can gain time in analysis which necessit separation by electrolysis with a mercury cathode by using directly the low concentrated amalgame as a dropping electrode in an amperometric cell.

The reverse polarographie waves obtained by this way are particulary convenient to determine the concentration of traces of elements present in a large excess of a more reductible substance.

Using this technique one of our students was able to detect and even to determine polarographicaly 10^{-5} g of copper in 10^{-2} g of silver dissolved in a mercury cathode.

CONTROLLED POTENTIAL ELECTROANALYSIS

by

JAMES J. LINGANE

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (U.S.A.)

The fact that the current which traverses an electrolysis cell can be measured somewhat more simply than the individual electrode potentials may perhaps account for the common illogical custom of regarding current or current density as a factor *sine qua non* in determining the course of a particular electrolytic process. It is certainly difficult to adduce any logical reason for thus putting "the cart before the horse". Actually it is the electrode potential which determines *a priori* whether or not a particular electrode reaction will take place, or which of several possible reactions will occur at an electrode. The current is the result, not the cause, of the reaction, and current density merely reflects the rate at which the reaction proceeds per unit area of electrode surface. Therefore if we wish to realize fully the high degree of selectivity of which electrolytic methods of analysis are capable it is obvious that our first concern should be the proper control of the potential of the working electrode. With this accomplished we may then proceed to vary other factors, such as temperature, electrolyte composition and cell resistance, to obtain as large a current density as possible and thus hasten the completion of the desired electrode reaction.

We are indebted to SAND[1], FISCHER[2], and LASSIEUR[3] for pioneer investigations in the application of controlled potential electrolysis to the electrogravimetric determination of metals. SAND's monograph is a particularly valuable source of information about this aspect of the subject. The complete literature in this field has been reviewed by BÖTTGER[4], who has contributed much to the subject by his own investigations. The present paper comprises a brief outline of the fundamental principles that underlie controlled potential electroanalysis, the apparatus used, and some applications of the method in the author's laboratory during the past few years which demonstrate that its potentialities extend far beyond classical electrogravimetric analysis.

APPARATUS AND GENERAL TECHNIQUE

Fig. 1 shows a simple manual circuit for controlled potential electrolysis. The total e.m.f. applied to the cell is regulated by a potentiometer-type rheostat or voltage divider powered with low voltage (6 to 12 volts) direct current from lead storage batteries or a rectifier. The applied e.m.f. is read on the voltmeter V, and the ammeter A indicates the electrolysis current.

The potential of the cathode against a reference electrode (usually a saturated calomel reference electrode, S.C.E.) may be measured in the ordinary manner with a potentiometer, but it is more convenient to employ a high resistance voltmeter which, as shown in Fig. 1, can be improvised from a galvanometer in series with a very large resistance. The writer uses a portable lamp and scale galvanometer with a sensitivity of 0.01 microamp./mm and a 100 mm scale, which in series with a 1 megohm resistor provides a range from 0 to 1 volt. The instrument is calibrated against a potentiometer.

In using this circuit the applied voltage is adjusted manually in such a way that the potential of the working electrode against the reference electrode is maintained at the desired value. Frequent readjustment is necessary during the course of the electrolysis and the continuous attention of the operator is required.

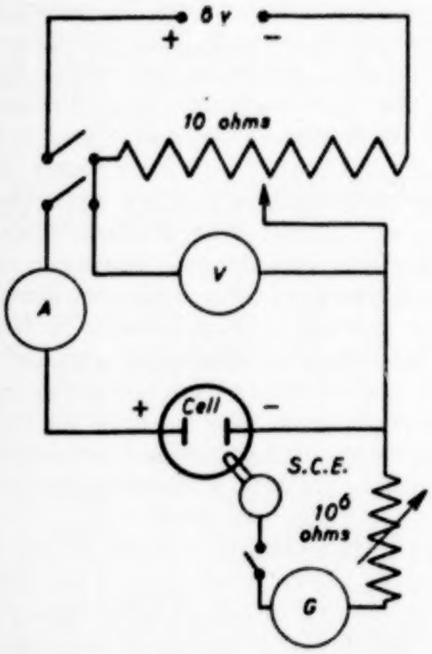


Fig. 1. Simple manual circuit for controlled potential electrolysis. (From *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 147)

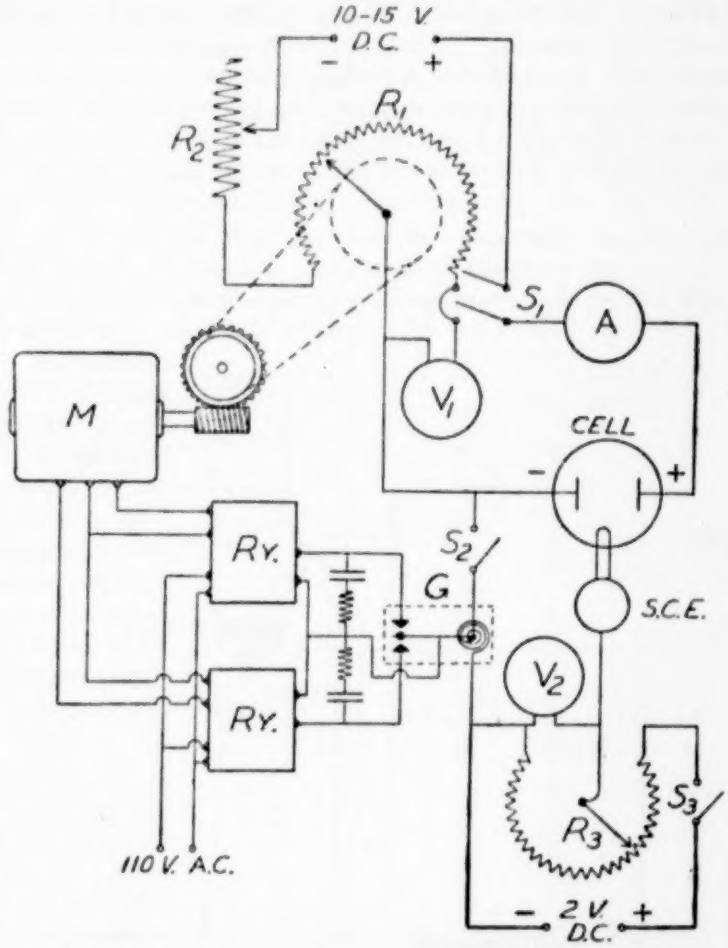


Fig. 2. Automatic potentiostat. (From *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 332

The tedious operation of manual circuits is doubtless responsible to a great degree for the lack of enthusiasm which analytical chemists have displayed for controlled potential electroanalysis. This is no longer a valid excuse because Hickling[5], Caldwell, Parker, and Diehl[6], and Lingane[7] have recently described instruments which automatically perform the function of maintaining the potential of a working electrode constant at any desired value, and thus require no attention whatever. Such an apparatus, for which Hickling coined the apt name "potentiostat", makes controlled potential electrolysis just as convenient as the much less selective "constant current" techniques, and it enables us to exploit fully the many analytical potentialities inherent in the controlled potential method.

The potentiostat described by Hickling[5] employs vacuum tubes as control elements and it has the advantage of being completely electronic without moving mechanical parts, but the electrolysis current is limited to that (0.3 amp.) passed by the control tubes. The circuit of Caldwell, Parker, and Diehl[6] is applicable with large currents; however, it controls in only one direction, *i.e.*, it prevents the cathode potential from becoming more negative than a predetermined value during the course of electrolysis but it does not correct a positive drift. Both these circuits are quite complex and require periodic calibration. The instrument devised by the author[7] controls in both directions, it is applicable with applied voltages and currents of any magnitude, its component parts are relatively easy to assemble, and it does not require preliminary calibration. The essential features of the circuit are shown in Fig. 2.

The total voltage applied to the cell is controlled by the 100 watt, 30 ohm radio potentiometer rheostat R_1, which is rotated at 0.2 r.p.m. by the reversible electric motor M. The total applied e.m.f. is indicated by the voltmeter V_1, and the multiple range ammeter A measures the electrolysis current. The control circuit comprises a saturated calomel reference electrode S.C.E. (or any other suitable reference electrode) connected to the electrolysis cell by a salt bridge, a 100 ohm radio potentiometer rheostat R_2 powered by a 1.5 volt dry cell and set to the e.m.f. which it is desired to maintain between the working electrode and the reference electrode, a voltmeter V_2 which indicates the control potential, and a galvanometer relay G (Weston Electric Instrument Co., Newark, New Jersey, Model 30). Off-balance in the control circuit causes the galvanometer relay to make contact either right or left and operate one of the electronic relays Ry which control motor M. The motor then rotates R_1 at 0.2 r.p.m. until the total e.m.f. applied to the cell is increased or decreased by such an amount that the cathode potential returns to the value set on R_2, and thus the control circuit is restored to balance and the motor stops. Mechanical connection between the motor and R_1 is made by a belt drive which has the advantage of serving as a simple friction clutch so that R_1 can be moved manually if desired. The time of response between the instant when the galvanometer relay makes contact and rheostat R_1 begins to move is about 0.1 second. The sensitivity of the instrument depends on the sensitivity of the galvanometer relay and the resistance in the control circuit. The Weston Model 30 galvanometer relay has an internal resistance of 1100 ohms and responds to ± 15 microamperes. Since the resistance in the control circuit (chiefly in the salt bridge between the reference electrode and cell) is usually much smaller than 1000 ohms, a sensitivity of ± 0.015 *v* is easily attained. This is ample for the great majority of applications of controlled potential electrolysis. For complete details of the instrument the original paper[7] should be consulted.

By connecting the control circuit from R_2 directly across the cell electrodes the instrument can be used to perform an electrolysis at a constant total applied e.m.f. It can also be used for electrolysis at constant current by connecting the control circuit across a standard resistance in series with the electrolysis cell, which thus maintains a constant iR drop across the resistance and hence a constant current.

This potentiostat has been in use for four years in the author's laboratory. It has functioned very reliably, has required very little "servicing", and has proved its practicability in various types of controlled potential experiments.

Fig. 3 shows a simple cell that the writer has found very convenient for electrogravimetric determinations of metals. An ordinary 250 ml beaker serves as electrolysis vessel. The usual type of cylindrical electrodes of heavy platinum gauze are used, with the inner electrode functioning as anode. The cathode is 5 cm in diameter and 5 cm high with a total area of *ca.* 160 cm^2; the anode is 2.4 cm in diameter and 5 cm high with a total area of 75 cm^2. A helical platinum wire anode is also satisfactory. Very

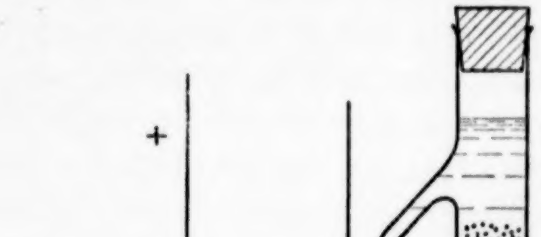


Fig. 3. Cell for electrogravimetric determination of metals by controlled potential electrolysis

References p. 600.

efficient stirring is essential and it is provided most conveniently by a magnetic stirrer, comprising a soft iron bar sealed in a glass tube which is caused to rotate at high speed by a rotating Alnico magnet placed beneath the beaker. (This stirring apparatus is obtainable from A. H. Thomas Co., Philadelphia, catalogue number 9235-R.)

A saturated calomel reference electrode is used (S.C.E. in Fig. 3) and its tip must be placed as close as possible to the outside surface of the cathode. The observed cathode potential is related to the true potential by

$$E_{obs.} = E_{true} + i\,R \tag{1}$$

where iR is the ohmic potential drop in the solution between the cathode surface and the tip of the salt bridge from the reference electrode. By placing the tip of the salt bridge very close to the cathode, and on the outside of it, iR is kept negligibly small.

The cell shown in Fig. 4 is used for controlled potential electrolytic separations with the mercury cathode and for coulometric analysis[8]. The cell (capacity *ca.* 100 ml) is closed with a Bakelite cover and a gas inlet tube is provided to remove dissolved air with an inert gas. A large helix of silver wire is used as anode in experiments in which the oxygen liberated at a platinum anode would interfere, as in coulometric analysis[8]. The solutions contain chloride ion and the reaction at the anode, $Ag + Cl^- = AgCl + e$, simply removes chloride ion in amount equivalent to the metal deposited at the cathode without introducing foreign substances into the solution. For electrolytic separations of metals prior to determinations by other methods it is usually not necessary to exclude air, and in many cases a platinum anode

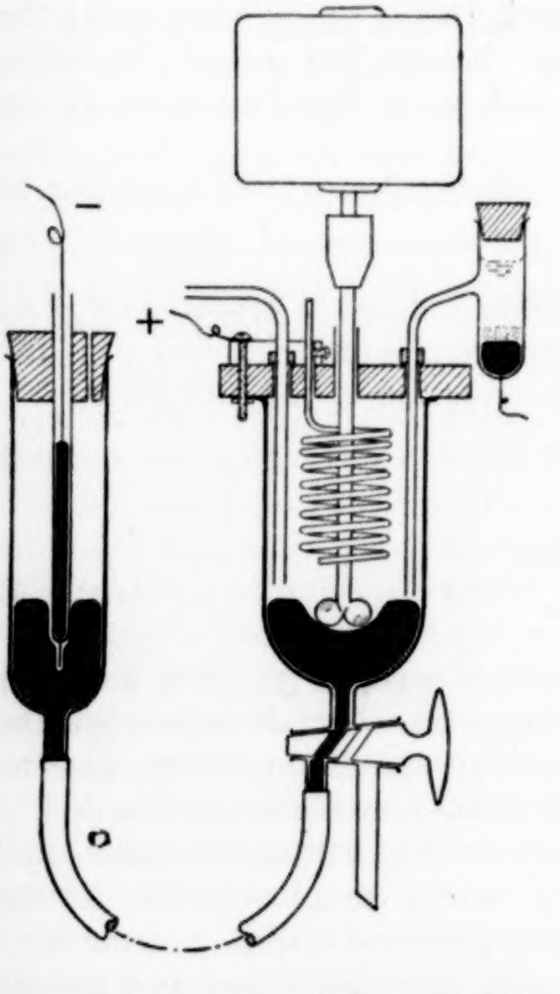


Fig. 4. Cell for controlled potential electrolysis with the mercury cathode. (From *J. Am. Chem. Soc.*, 67(1945)1916)

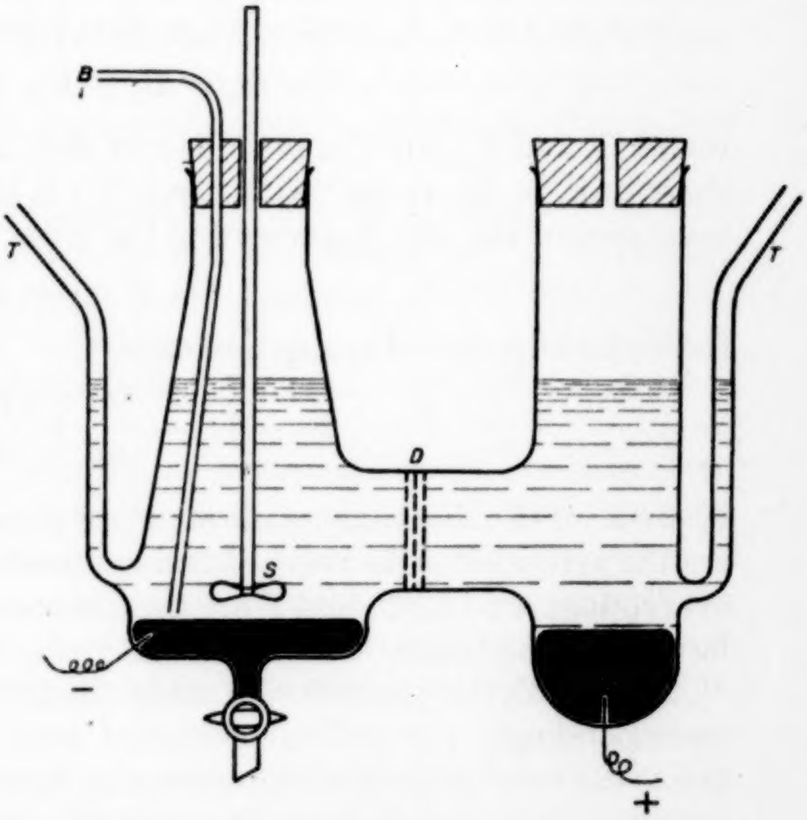


Fig. 5. Cell for controlled potential electrolysis with the mercury cathode. (From *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1348)

may be used. The tip of the salt bridge is placed so that it trails in the mercury surface as the latter is stirred.

In electrolysis with the mercury cathode it is essential that the mercury solution interface, rather than just the solution, be vigorously stirred, and for this purpose the stirrer blades are partially immersed in the mercury. The magnetic-type stirrer shown in Fig. 3 is very effective and convenient with the mercury cathode; the stirring bar simply floats on the mercury and the interface undergoes vigorous, smooth stirring as the bar rotates.

Fig. 5 shows the type of cell used in our laboratory for electrolytic preparations with the mercury cathode at controlled potential[9]. The cathode (left) and anode (right) compartments are separated by a sintered glass disk to prevent mixing, and an agar plug containing an indifferent electrolyte is usually placed in the cross arm on the anode side of the disk. The diameter of the cross arm is large to minimise internal resistance. The cathode compartment is constructed from a 500 ml or a 1 liter Erlenmeyer flask. The side tube T is used for admitting an inert gas to remove dissolved air, when oxygen interferes, and B is the salt bridge from the reference electrode. The cell is shown with a mercury anode, but platinum or graphite anodes may also be used. For further details the original paper[9] may be consulted.

FUNDAMENTAL PRINCIPLES

There are three general methods of performing an electrolysis; (*a*) with constant current, (*b*) with constant total applied e.m.f., and (*c*) with the potential of the working electrode (usually cathode) held constant. In both methods *a* and *b* the cathode and anode potentials may undergo large changes (the cathode becoming more negative and the anode more positive), and hence these methods are far less selective than method *c*.

The total e.m.f., E_a, applied to an electrolysis cell distributes itself according to

$$E_a = E_c + E_{an} + i\,R \tag{2}$$

where E_c and E_{an} are the potentials of the cathode and anode respectively (*i.e.*, the sum $E_c + E_{an}$ is the "back e.m.f."), i is the current is amperes, and R is the resistance of the cell. Representing the reduction reaction at the cathode by

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{n\,e} = \mathrm{Red} \tag{3}$$

the cathode potential is expressible by

$$E_c = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\mathrm{Red})}{(\mathrm{Ox})} + \varepsilon, \tag{4}$$

where E° is the thermodynamic standard potential of reaction (3), (Red) and (Ox) are the activities of the reduced and oxidized forms *at the electrode surface*, ε is the overvoltage, and R, T, and F are the gas constant, absolute temperature, and the faraday, respectively. A similar relation may be written for the anode reaction.

As electrolysis proceeds the ratio (Red)/(Ox) at the cathode increases, and correspondingly the cathode potential *tends* to become more negative. At the anode the ratio (Red)/(Ox) decreases and the anode potential *tends* to become more positive. The overvoltages at the cathode and anode may also change to a greater or lesser degree. The net effect is that the back e.m.f., $E_c + E_{an}$ usually increases during electrolysis.

In the electrogravimetric determination of metals with platinum electrodes it is a common practice to add an anodic depolariser, such as a hydrazine or hydroxylamine salt, which by being oxidized more easily than water, or by reducing the evolved oxygen, decreases the anode potential and maintains it more or less constant. Under such conditions the increase in the back e.m.f. is due almost entirely to the increased cathode potential caused by the decreasing concentration of metal ion in the solution and at the cathode. The negative drift of the cathode potential does not proceed indefinitely if allowed to occur, but only until it has reached the reduction potential of some other substance in the solution, such as another metal ion or hydrogen ion.

It follows from eq. 2 that to maintain constant current the applied e.m.f. has to be continuously readjusted to compensate for the changes in E_c, E_{an}, and R that result as the electrode reactions proceed. Since the sum of E_c and E_{an} increases but the resistance may either increase or decrease, maintenance of constant current may require either an increase or decrease of E_a during the electrolysis.

Suppose on the other hand that the applied e.m.f. is kept constant and assume that the resistance does not change. Under this condition the electrode potentials would be free to drift according to the changes in the ion concentrations at the electrode surfaces, and since $E_{an} + E_c$ would increase, it follows that the current would decrease. Actually, however, the resistance will not remain constant, but will usually decrease both because of the heating effect of the current and the substitution of hydrogen ion from the anode reaction for the metal ion removed at the cathode. The net result is that iR usually decreases and an increasing fraction of the constant applied e.m.f. is impressed across the electrodes themselves as electrolysis proceeds.

The curves in Fig. 6 provide a practical example of some of these effects. The experiments were performed with 200 ml of a solution containing 0.25 M sodium tartrate, 0.54 g of cupric chloride dihydrate (0.2 g of copper), and 1 g of hydrazine dihydrochloride as anodic depolariser (initial p_H about 4.5). The cell shown in Fig. 3 was used with platinum gauze electrodes (cathode area *ca.* 160 cm^2) and a saturated calomel reference electrode.

The curves were recorded automatically with a Brown Elektronik potentiometer recorder. The current was recorded by recording the potential drop across a calibrated 1 ohm resistance in series with the cell. Constant cathode potential, constant total applied e.m.f., or constant current, were maintained automatically by the potentiostat described in Fig. 2. To maintain constant current the potential drop across a standard 1 ohm resistance in series with the cell was held constant by the potentiostat.

Curve in 1 Fig. 6 shows the cathode potential changed with time when the current was kept constant at 1.00 ± 0.02 amp., and Curve 2 shows the change in cathode potential at a constant applied e.m.f. of 2.00 ± 0.02 v. With constant current (Curve 1) the cathode potential started at an initial value of −0.25 v and

References p. 600.

drifted to a more negative value at a rapidly increasing rate until most of the copper had been removed, after which hydrogen evolution began and the potential approached a constant value of about −1.00 v. A similar large change of the cathode potential occurred when the total applied e.m.f. was held constant at 2.00 v (Curve 2), except that the drift was initially more rapid because of the larger current (2 amp at the beginning and 0.75 amp at the end). In both of these experiments the copper deposits were dark and rough, in contrast to the smooth bright deposits that are obtained in deposition at a controlled potential.

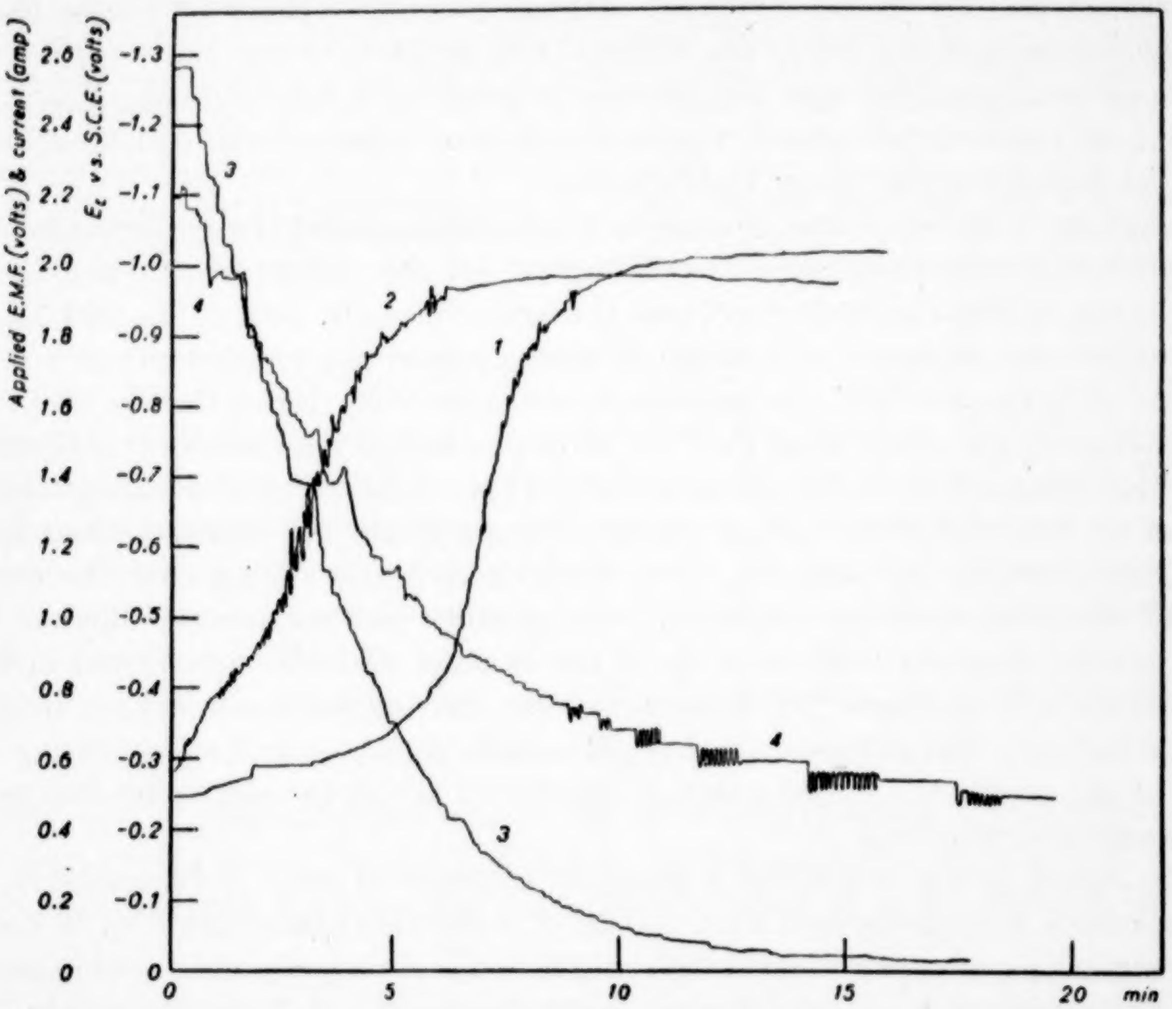


Fig. 6. Electrodeposition of 0.2 g of copper on a platinum cathode (area 160 cm²) from 200 ml of an acidic tartrate solution. 1. Change of cathode potential with time with current constant at 1.00 amp. 2. Change of cathode potential with time at constant total applied e.m.f. of 2.00 v. 3. Decrease of current with time cathode potential held constant at −0.36 v vs S.C.E. 4. Change of total applied e.m.f. required to maintain cathode potential constant at −0.36 v. The Curves were recorded automatically with a potentiometer recorder.

Curve 3 in Fig. 6 shows the change in current with time with the cathode potential held constant at −0.36 ± 0.02 v. *vs.* S.C.E., which is the optimum potential for the electrogravimetric determination of copper from an acidic tartrate solution[10].

Curve 4 shows how the potentiostat continuously decreased the total applied e.m.f. in order to maintain the cathode potential constant at −0.36 v. The uniform oscillations in Curve 4 near the end of the electrolysis were caused by the potentiostat "hunting" its balance point. Note that the total applied e.m.f. was decreased from 2.2. to 0.48 v during the course of the electrolysis, and since the changes in cell resistance and overvoltage were both relatively small, this difference of 1.7 v represents the initial *iR* drop and corresponds to a cell resistance of approximately 0.7 ohm.

When, as in these experiments, the cathode potential is controlled at such a value that only a single electrode reaction can occur, then this reaction proceeds with virtually 100 % current efficiency and the decrease of the current is a reliable criterion of the progress of the electrolysis (Curve 3 in Fig. 6). Under such conditions the current is governed by the rate of diffusion of the reducible ion from the solution to the electrode surface. The current at any instant is given by

$$i_t = nF\left(\frac{dN}{dt}\right), \tag{5}$$

where *n* is the number of electron equivalents per molar unit of the electrode reaction, F is the faraday, and dN/dit is the number of moles that react at the electrode in unit time (sec). When dN/dt is controlled by the rate of diffusion from the body of the solution then from FICK's Law

$$\frac{dN}{dt} = DA\left(\frac{dC}{dx}\right) \tag{6}$$

where *D* is the diffusion coefficient of the reducible substance (cm^2/sec), *A* is the electrode area (cm^2), and dC/dx is the concentration gradient *at the electrode surface*. It follows that the instantaneous current is given by

$$i_t = nFDA\left(\frac{dC}{dx}\right) \tag{7}$$

If we follow NERNST[11] and assume that when the solution is well stirred, the concentration in the thin diffusion layer is virtually a linear function of distance from the electrode, then

$$\frac{dC}{dx} \simeq \frac{C - C_o}{\delta} \tag{8}$$

where *C* is concentration in the body of the solution, C_o is concentration at the electrode surface, and δ is the thickness of the diffusion layer. Under the usual conditions of a controlled potential reduction with the cathode potential about 0.1 v or more negative than the reduction potential, C_o is so much smaller than *C* that dC/dx is very nearly equal to C/δ, and eq. 7 then becomes

$$i_t \simeq nFDA\ C/\delta \tag{9}$$

This equation accounts for the fact the current is greater the more efficient the stirring is, because rapid stirring decreases the value of δ. Increased temperature also increases the current because it increases the diffusion coefficient D. In agreement with eq. 9, LINGANE[8] found that the initial current in the controlled potential reduction of lead ion at a mercury cathode is directly proportional to the initial concentration of lead ion.

Since from eq. 9 the current at any instant is directly proportional to concentration, and hence to the number of moles of the remaining substance, and in view of eq. 5 it follows that dN/dt is directly proportional to N, and therefore

$$C_t = C_o\, e^{-kt} \tag{10}$$

$$i_t = i_o\, e^{-kt} \tag{11}$$

where the subscript "o" denotes the initial values of the concentration and current at zero time, and the constant k is given approximately by

$$k = \frac{DA}{V\delta} \tag{12}$$

where V is the solution volume in ml.

The time required to complete an electrolysis is smaller the larger the value of k, and from eq. 12 the advantage of a large ratio of electrode area to solution volume is evident. The form of eq. 11 indicates that the time required to complete an electrolysis should be independent of the amount of metal deposited, since k is independent of concentration, and within certain limits this has been verified experimentally,

Curve in Fig. 6 obeys eq. 11. A logarithmic plot produces a straight line, from which the value of k is found to be 0.15 ± 0.01 min^{-1} when logarithms to the base 10 are used. Thus the equation for Curve 3 is

$$i_t = i_o\, 10^{-0.15\,t} \tag{13}$$

from which it follows that the deposition of copper was 99% complete after 2/0.15 = 13 min, and 99.9% complete after 3/0.15 = 20 min. Obviously, little is gained by prolonging the electrolysis much beyond 20 minutes under these particular conditions.

The exponential relation between current and time has also been verified in the controlled potential reduction of lead ion and of picric acid at a mercury cathode[8]. With a mercury cathode of 30 cm^2 area in the cell shown in Fig. 4, and 100 ml of solution, the value of k for both lead ion and picric acid was 0.037 min^{-1}.

These results are in accord with eq. 12, which predicts that k should depend on the ratio of electrode area to solution volume. In the deposition of copper at the platinum cathode, A/V was approximately 160/200 = 0.8, and in the reduction of lead ion and picric acid with the mercury cathode it was 30/100 = 0.3. The predicted ratio of the k values is thus 0.8/0.3 = 2.7 compared to the observed ratio 0.15/0.037 = 4.0. These values agree as well as can be expected in view of the uncertainty regarding the actual effective area of the platinum gauge cathode, the fact that the diffusion coefficients of the various substances are not identical, and the different conditions of stirring (and hence different δ values) with the platinum and mercury electrodes.

The optimum potential for a particular electrolysis can be ascertained in various ways. If the electrode reaction is known to proceed with thermodynamic reversibility, or very nearly so, the proper potential can be computed from the known standard potential. One must avoid being naive in such calculations, because to cause an electrode reaction to take place at a rapid rate requires more or less activation energy (overvoltage), so that predictions based only on standard potentials can be very misleading. Such predictions are, of course, entirely useless when one is dealing with irreversible reactions.

The most reliable procedure is to experimentally determine the current-cathode potential curve under exactly the same conditions that will prevail in the proposed determination. The optimum potential is 0.1 to 0.2 v beyond the observed reduction potential, and very little is gained by employing a greater potential difference than this.

It has been demonstrated[8, 12] that optimum conditions for controlled potential electrolyses with the mercury cathode can be established most conveniently from polarograms obtained with the dropping mercury electrode. The optimum potential range corresponds to the diffusion current plateau on the polarogram. The polarographic method is as reliable a pilot technique for irreversible reductions or oxidations as it is for reversible reactions.

In order to separate or separately determine two substances by the controlled potential technique their reduction potentials must differ by at least 0.15 v, and a somewhat larger difference may be necessary in unfavourable instances. Some typical examples are discussed in following sections.

APPLICATIONS

Electrogravimetric Analysis. This is the oldest field of application of controlled potential electrolysis, and the literature up to 1940 has been reviewed by SAND[1] and BÖTTGER[4]. A typical recent application is the determination of copper and lead in copper-base and tin-base alloys described by LINGANE[10].

The sample is simply dissolved in a mixture of hydrochloric and nitric acid, sodium tartrate and urea are added, the solution is diluted to *ca.* 200 ml, and the copper is deposited on a platinum cathode in the cell shown in Fig. 3 at a potential of −0.35 to −0.40 v. *vs.* SCE. After the copper deposit has been weighed the copper-plated cathode is replaced in the solution and the lead is deposited as the metal at a potential of −0.55 to −0.60 v. *vs.* S.C.E.

This method can be applied to all types of copper-base and tin-base alloys without any separations, and the only common interfering element is bismuth which co-deposits with the copper. The method is also applicable to the determination of copper in lead-base alloys, after the bulk of the lead has been removed as the sulphate; complete separation of the lead is not necessary.

In the analysis of two Bureau of Standards copper-base alloys, the values obtained for copper were 85.00 ± 0.03 % and 78.49 ± 0.03 %, compared to the certified values 85.05 % and 78.48 % respectively[10]. In a tin-base bearing metal, 3.18 ± 0.01 % copper was found, compared to the certified value 3.19 %.

Results for lead in these same alloys were, *seriatim*, 4.71 ± 0.08 %, 8.64 ± 0.09 %, and 1.77 ± 0.05 %, compared to the certified values 4.86 %, 8.92 %, and 1.81 %. It was shown[10] by polarographic analysis of the solutions that the slightly low values for lead were not due to incomplete deposition, but to loss by oxidation and re-solution when the lead deposit was washed. By employing a standardised washing technique the loss can be kept small and constant so that a correction may be applied.

Combination of Controlled Potential Electrolytic Separations and Polarographic Analysis. In practical applications of polarography to the analysis of alloys it is sometimes possible by proper choice of supporting electrolyte and the judicious use of complex forming reagents to adjust the half-wave potential of the metal being determined to a value more positive than the half-wave potentials of the other metals present, and when this condition is satisfied it is not necessary to carry out preliminary separations. On the other hand, when the metal being determined has a fairly negative half-wave potential (*e.g.*, cadmium, zinc, etc.) and the solution contains large amounts of more easily reducible metal ions (*e.g.*, copper, lead, bismuth, etc.) it frequently is not possible to eliminate interferences merely by the choice of supporting electrolyte. In such cases preliminary separations are required.

In contrast to precipitation methods, electrolytic separations do not require the introduction of large amounts of extraneous reagents, which may complicate subsequent polarographic analyses, possible loss of minor constituents by coprecipitation is avoided, and when a potentiostat is employed separations require very little of the operator's time. It is advantageous to use a mercury cathode, rather than platinum, in order to capitalize on the fact that polarograms conveniently obtained with the dropping mercury electrode furnish all the required information concerning cathode potential and solution composition for a given separation, so that the feasibility of a proposed separation can be ascertained quickly with a minimum amount of laborious trial-and-error experimentation.

A systematic procedure for the analysis of solutions of the Copper Group metals, copper, bismuth, lead, and cadmium, recently described in a paper from this laboratory[12], furnishes a good example of the utility of this technique. The cell shown in Fig. 4 was used for the separations from an acidic tartrate solution (p_H *ca.* 4.5) containing 0.4 M sodium tartrate, 0.1 M sodium hydrogen tartrate, and 0.1 M sodium chloride to furnish chloride ion for the reaction at the silver anode.

In this solution the polarographic half-wave potentials are, copper −0.09 v, bismuth −0.23 v, lead −0.48 v, and cadmium −0.64 v, *vs* S.C.E.[12]. The optimum potential for a given electrolytic separation is slightly beyond the half-wave potential of the metal to be deposited but well below the beginning of the wave of the metal to be left in solution. The following potentials were employed in the controlled potential separations, copper-bismuth −0.15 v, bismuth-lead −0.37 v, and lead-cadmium −0.55 v, with a permissible variation of ± 0.03 v in each case.

It is easily possible by this method to separate large amounts of copper from small amounts of bismuth, lead, and cadmium, to separate large amounts of bismuth from lead and cadmium, and to separate a large amount of lead from a small amount of cadmium. The metals remaining in solution are determined by the usual polarographic technique. Several metals may be successively separated from the same solution at appropriately more negative cathode potentials without removing the solution from the electrolysis cell; after each separation a small sample is taken with a pipet and polarographed.

The great selectivity attainable with the mercury cathode is shown by the fact that a complete separation of copper from bismuth is easily achieved in spite of the fact that the two reduction potentials differ by only 0.14 v. This separation is impossible with a platinum cathode.

Another example of electrolytic separation with the mercury cathode is the determination of very small amounts of zinc in cadmium compounds. The author uses a cell comprising a mercury cathode on the bottom of a 250 ml beaker and a platinum anode in the form of a flat spiral. The magnetic stirrer is employed. By working with an ammoniacal solution, and controlling the cathode potential at -1.00 v *vs* S.C.E., it is possible to completely separate as much as 4 g of cadmium from 200 ml of a solution containing as little as 0.3 mg of zinc. The electrolysis requires about 1 hour, during which time the current decreases from an initial value of about 4 amp to less than 0.01 amp. The zinc in a sample of the residual solution is determined polarographically after adding a small amount of sodium sulphite to remove oxygen.

The writer has also employed a platinum cathode for controlled potential separations in connection with the polarographic determination of lead, tin, nickel, and zinc in copper-base alloys[13]. Two samples are used; from one of these copper is removed prior to the polarographic determination of lead and tin, and from the other copper, lead, and tin are removed prior to the determination of nickel and zinc. The separations are made from a dilute (0.5 *M*) hydrochloric acid solution; copper is removed ar −0.35 v, and copper, lead, and tin, at −0.70 v *vs* the S.C.E. Very satisfactory results were obtained.

Coulometric Analysis. This new electroanalytical method is based on the measurement of the quantity of electricity passed during the complete reaction at an electrode of the substance being determined. The first analytical applications of this principle appear to have been made by Szebelledy and Somogyi[14]. These investigators employed *constant current* electrolysis with platinum electrodes, and electrolysed until a suitable indicator in the solution signalled completion of the desired reaction, at which point the circuit was opened and the quantity of electricity passed determined by means of a silver weight coulometer in series with the cell. The method of Szebelledy and Somogyi is capable of high precision, but since the electrode potentials are not controlled it is limited to cases where only one electrode reaction is possible.

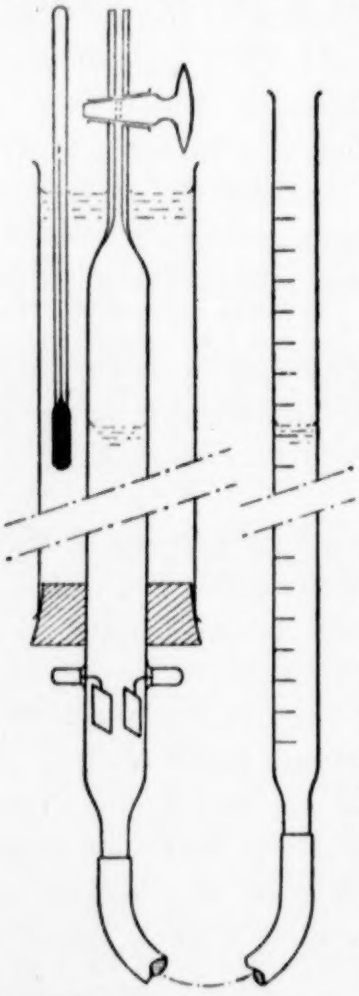


Fig. 7. Hydrogen-oxygen coulometer for coulometric analysis. The volume of hydrogen and oxygen evolved from the platinum electrodes in the lower part of the central water-jacketed tube is measured in terms of the volume of electrolyte displaced into the adjoining buret at atmospheric pressure. (From *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1916)

The first coulometric experiments by controlled potential electrolysis are those of Hickling[5], who demonstrated by measurement with a hydrogen coulometerthat 100 % current efficiency can be obtained during the reduction of cupric ion, and the oxidation of iodide ion, at platinum electrodes.

Because of the easy reduction of hydrogen ion on platinum, which limits the use of platinum cathodes to the determination of substances of fairly high oxidation potential, the writer recently developed a method of coulometric analysis using a mercury cathode at controlled potential[8]. The use of a mercury cathode also enables one to predict optimum electrolysis conditions from the known polarographic characteristics of the substance being determined.

The cell employed for coulometric analysis is show in Fig. 4. Removal of air with an inert gas is necessary because dissolved oxygen is reduced at a mercury cathode at potentials more negative than about −0.1 v *vs* the S.C.E.; for the same reason a silver rather than a platinum anode must be used. The quantity of electricity passed is conveniently measured by means of a hydrogen-oxygen coulometer of the type shown in Fig. 7, which has the advantage of being direct reading and furnishes a continuous indication of the progress of the electrolysis[8]. In agreement with Lehfeldt[15], the writer found that the hydrogen-oxygen coulometer is an accurate instrument (± 0.1 % or better) provided that pure sodium or potassium sulphate solution, rather than the commonly recommended sodium hydroxide or sulphuric acid, is used as electrolyte.

To prepare for a coulometric determination a known volume (*e.g.*, 100 ml) of the supporting electrolyte alone is placed in the cell, air is removed with hydrogen or nitrogen, the potential of the mercury cathode is adjusted by the automatic potentiostat to the value to be used in the determination, and electrolysis is allowed to proceed for about 10 minutes until traces of reducible impurities are removed and the current falls to a very small value (usually less than 1 milliamp.). The coulometer reading is then taken, and, without interrupting the circuit, a known volume (*e.g.*, 10 to 50 ml) of a solution of the substance to be determined is pipetted into the cell. The electrolysis is then allowed to continue under automatic control until the decrease of the current to its original very

small value indicates complete reduction. The amount of substance reduced is calculated by the usual relations from the coulometer reading. Complete details are given in the original paper[8].

Table I summarizes results obtained[8] in the coulometric determination of various quantities of copper and bismuth from acidic tartrate solutions (p_H = *ca* 4.5), and of lead from 0.5 *M* potassium chloride solution. The concentrations of the metal ions ranged from about 1 to 20 millimolar.

TABLE I

COULOMETRIC DETERMINATION OF COPPER, BISMUTH, AND LEAD

Metal	Quantity mg	Solution Volume ml	Average Error	
			mg	milliequiv.
Cu	6–74	50	± 0.3	± 0.009
Bi	13–105	50	± 0.7	± 0.010
Pb	41–207	100	± 0.9	± 0.009

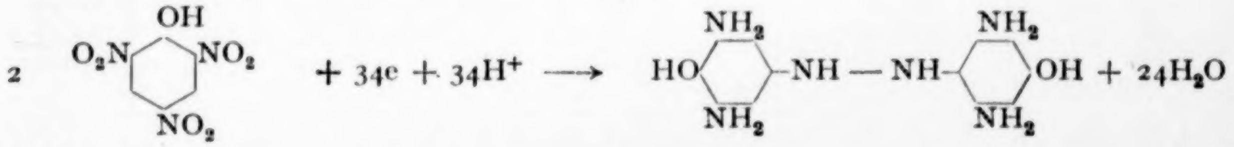
The accuracy of the method compares favorably with that of ordinary electrogravimetric determinations. The average error in terms of milliequivalents (± 0.01) is the same for all three metal ions, and it corresponds to ± 0.17 ml in the coulometer reading.

When the electrode reactions proceed with thermodynamic reversibility it is possible to achieve a high degree of selectivity in coulometric analysis with the mercury cathode. For example the half-wave potentials in the reversible reduction of lead and cadmium ions from 0.5 *M* potassium chloride (−0.42 and −0.62 v *vs* S.C.E.) differ by only 0.2 v, and yet, by electrolysing with the potential of the mercury cathode at −0.50 ± 0.02 v, it was possible to determine lead in the presence of both larger and smaller quantities of cadmium with the same accuracy as in the absence of cadmium[8]. When the various reduction potentials differ sufficiently it should be feasible to successively determine several metals from the same solution by the coulometric method, and this possibility is being investigated.

Coulometric Determination of Polarographic Reduction States. Although the ILKOVIC equation can often be used to decide the reduction states corresponding to polarographic waves observed with the dropping electrode, this method becomes increasingly uncertain, and usually fails entirely, when the number of electrons per molar unit of reduction is large, because of the general lack of sufficiently accurate diffusion coefficient data[16]. In such cases the coulometric technique with the mercury cathode may serve advantageously.

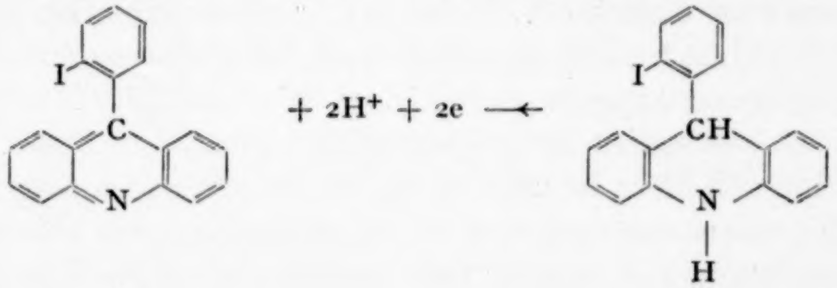
The reduction of picric acid, recently described by the writer[8], furnishes a good illustration. From 0.1 *M* hydrochloric acid as supporting electrolyte the reduction of picric acid produces a well developed polarographic diffusion current between −0.6 and −1.5 v *vs* S.C.E. The unusually large value of the diffusion current constant ($i_d/C\ m^{2/3}t^{1/6} = 27.0$ microamp/millimolar/mg$^{2/3}$/sec$^{1/2}$ at 25°) shows that a large number of electrons is involved in the reduction, but the exact number cannot be deduced by application of the ILKOVIC equation because the diffusion coefficient of picric acid under these conditions is not known.

When 0.0399 millimole of picric acid in 100 ml of 0.1 *M* hydrochloric acid was subjected to coulometric reduction, with the potential of the mercury cathode at −0.65 v, complete reduction to a perfectly colorless solution was obtained after 65 min, and the volume of hydrogen-oxygen evolved in the coulometer was 12.70 ml (N.T.P.), corresponding to 0.681 milliequivalents. Hence the number of electrons per mole is 0.681/0.0399 = 17.07, or 17 instead of the 18 electrons expected for complete reduction of the three nitro groups to triaminophenol. Therefore, it appears that reduction under these conditions yields di-(4-hydroxy-3,5-diaminophenyl)-hydrazine according to the equation



This coulometric technique has recently been used in our laboratory by Mr D. E. CARRITT for identifying the reduction states that correspond to the several polarographic waves observed in the reduction of hydrochloric acid solutions of + 6 molybdenum at the dropping mercury electrode, by Mr L. A. SMALL for determining the polarographic reduction states of tungsten compounds, and by Mr L. W. NIEDRACH to establish the products of the polarographic reduction of tellurite ion in alkaline medium.

Electrolytic Preparations. Preparative electrochemistry, particularly of organic compounds, is a fruitful field for the application of controlled potential electrolysis. The work of LINGANE, SWAIN, and FIELDS[9] on the selective reduction of 9-(*o*-iodophenyl)-acridine to 9-(*o*-iodophenyl)-dihydroacridine according to



I II

furnishes a good example of the practical utility of the method.

The problem was approached by first studying the polarographic characteristics of iodophenyl-aridine in many different supporting electrolytes. It was finally found that *o*-iodophenyl-acridine produces a double polarographic wave in a supporting electrolyte composed of 0.1 *M* potassium hydroxide, and 0.5 *M* potassium acetate in 90% ethanol, as shown in Fig. 8. The first wave corresponds to the

References p. 600.

above reaction, and the second to the reduction of the iodine in compound II to form dihydrophenylacridine. The half-wave potentials of the two waves are −1.32 v and −1.62 v *vs* S.C.E.

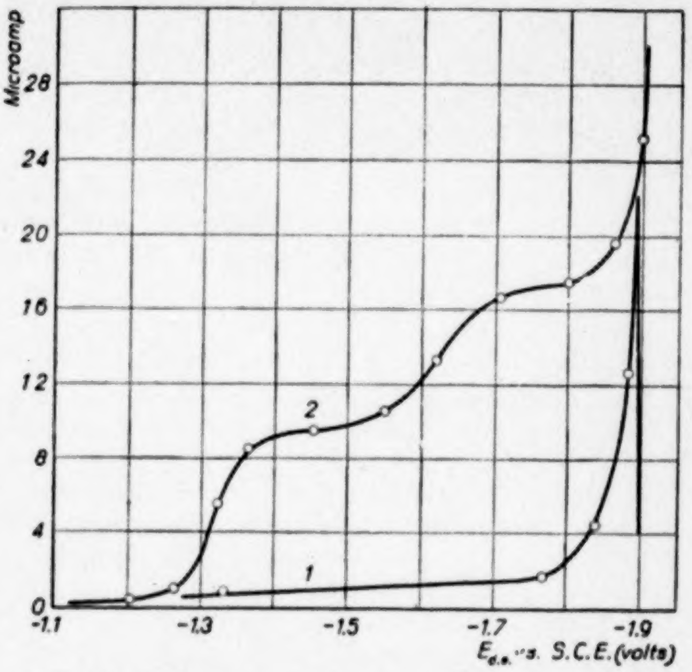


Fig. 8. Polarogram of 2.22 millimolar *o*-iodophenylacridine in 0.1 *M* potassium hydroxide and 0.5 *M* potassium acetate in 90% ethanol (Curve 2). Curve 1 is the residual current curve of the air-free supporting electrolyte alone. (From *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1351)

With this polarographic information as a guide, preparative experiments were then carried out with the cell shown in Fig. 5. The area of the mercury cathode in the left-hand compartment was 68 cm^2, and a pool of mercury in the right-hand compartment served as anode. Both compartments contained the same alkaline supporting electrolyte (0.1 *M* potassium hydroxide and 0.5 *M* potassium acetate in 90% ethanol), and the catholyte was freed from air with a stream of nitrogen since compound II is easily air-oxidised. The preparative reductions were made with the potential of the mercury cathode at −1.36 to −1.39 v *vs* S.C.E., a value well below the half-wave potential of the second polarographic wave (see Fig. 8). After complete reduction, compound II was recovered from the catholyte by diluting with water and extracting with chloroform in an atmosphere of nitrogen.

In several experiments in which 0.8 g quantities of compound I were reduced from a volume of 500 ml, compound II was obtained in a high degree of purity with an average yield of 90%; the 10% loss was attributed to incomplete extraction rather than incomplete reduction.

This constitutes a good test case because it presents about as many difficulties as one is likely to meet; compound I is only slightly soluble in water, necessitating the use of a supporting electrolyte containing a large proportion of non-aqueous solvent, compound II is very sensitive to air-oxidation, orto anodic oxidation unless a diaphragm cell is employed, and there is only a difference of 0.3 v between the two stages of reduction. Before polarographic information was obtained, all chemical reducing agents that were tried either did not effect reduction of I or else led to the undesired complete reduction of II with elimination of iodine.

This technique is also very useful for preparing solutions of various inorganic compounds in unstable oxidation states. For example we have employed it to prepare solutions of the several species of the chloro complex ions of + 3 tungsten that exist in strong hydrochloric acid solutions.

SUMMARY

Some fundamental principles involved in controlled potential electroanalysis are discussed. A potentiostat is described which automatically maintains the potential of a working electrode constant during an electrolysis. Cells for different applications of controlled potential electrolysis are described. Some typical applications are reviewed, including electrogravimetric determinations of metals, electrolytic separation of metals with mercury and platinum cathodes prior to polarographic analysis, coulometric analysis, identification of the oxidation states that correspond to polarographic waves, and electrolytic preparation of organic and inorganic compounds.

RÉSUMÉ

Une discussion est ouverte, discussion se rapportant à quelques principes fondamentaux de l'analyse potentiométrique. On décrit un potentiomètre qui maintient automatiquement constant le potentiel d'une électrode en marche pendant une électrolyse. Il est également fait mention de cellules utilisées pour diverses applications dans l'analyse potentiométrique contrôlée. Enfin, on cite des exemples comprenant les dosages électrogravimétriques de métaux, des séparations électrolytiques de métaux avec cathodes de mercure et de platine précédent l'analyse polarographique, coulométrique; l'identification du stade d'oxydation correspondant aux ondes polarographiques et la préparation électrolytique de composés organiques et inorganiques.

ZUSAMMENFASSUNG

Einige Grundprinzipien, die bei der kontrollierten Potential-Elektroanalyse eine Rolle spielen, werden besprochen. Ein Potentiostat, der während einer Elektrolyse das Potential einer beteiligten Elektrode automatisch konstant hält, wird beschrieben. Zellen für verschiedene Anwendungen der kontrollierten Potentialelektrolyse werden beschrieben. Einige typische Anwendungen werden betrachtet, u.a. elektrogravimetrische Metallbestimmungen, elektrolytische Trennung von Metallen mit Quecksilber- und Platinkathoden vor der polarographischen Analyse, coulometrische Analyse, Identifizierung der Oxydationszustände, die den polarographischen Wellen entsprechen, und elektrolytische Bereitung organischer und anorganischer Verbindungen.

REFERENCES

[1] H. J. S. SAND, *Trans. Chem. Soc.*, 91 (1907) 373; *Trans. Faraday Soc.*, 5 (1909) 159; *Electrochemistry and Electrochemical Analysis*, Vol. II, Blackie and Son, Ltd., London and Glasgow (1940).

[2] A. FISCHER, *Z. angew. Chem.*, 20 (1907) 134; *Z. Elektrochem.*, 13 (1907) 469.

[3] A. LASSIEUR, *Electroanalyse Rapide*, Paris (1923).

[4] W. BÖTTGER, Electroanalyse, in *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, Teil II, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.

[5] A. HICKLING, *Trans. Faraday Soc.*, 38 (1942) 27.

[6] C. W. CALDWELL, R. C. PARKER, AND H. DIEHL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 532.

[7] J. J. LINGANE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 332.

[8] J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1916.

[9] J. J. LINGANE, C. G. SWAIN, AND M. FIELDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1348.

[10] J. J. LINGANE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 640.

[11] W. NERNST, *Z. Elektrochem.*, 7 (1900) 267; *Z. physik. Chem.*, 47 (1904) 52. See also S. GLASSTONE, *Introduction to Electrochemistry*, D. van Nostrand Co., New York 1942, p. 446.

[12] J. J. LINGANE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 147.

[13] J. J. LINGANE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 429.

[14] L. SZEBELLEDY AND Z. SOMOGYI, *Z. anal. Chem.*, 112 (1938) 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400.

[15] R. A. LEHFELDT, *Phil. Mag.* (6) 15 (1908) 614.

[16] I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Polarographic Analysis*, Interscience Publishers, Inc., New York 1946.

Received March 3rd, 1948

DISCUSSION

Prof. A. H. W. **Aten** (Amsterdam): It is stated that the separation of bismuth and copper is possible with a mercury cathode but impossible with a platinum cathode. What is the explanation for the greater selectivity of the mercury cathode?

Reply: I believe that the greater selectivity of the mercury cathode in this case is due to more reversible occurrence of the electrode reactions. It is true that the difference of the reduction potentials of copper and bismuth at a platinum cathode from acidic tartrate solutions is great enough to permit a separation, but numerous experiments that were carried out with solutions whose p_H ranged from 3 to 6 were unsuccessful, even though the potential of the platinum cathode was kept as small as -0.12 v, which is smaller than necessary with the mercury cathode. It was observed that copper alone deposited during the initial stages of the electrolysis but when the deposition of copper approached completion the deposition of bismuth suddenly commenced and proceeded rapidly.

Dr C. H. R. **Gentry** (Wallington): The possibility suggests itself of using electrolysis at a constant potential merely to separate an element from solution and then to determine the amount of the deposited metal by anodic stripping with a constant current. Provided that the deposit were stripped with 100% current efficiency, the time of electrolysis would be directly related to the weight of the element. I would like to ask if this possible method of analysis has ever been explored. The electrical determination of the deposit would seem to have certain advantages over simple weighing, *e.g.*, in cases where the electro-deposit is not easily washed and dried. Furthermore, it should be possible to make the electrical determination automatic and obtain the answer on a clock.

Reply: Unpublished experiments along these lines were carried out some years ago by Prof. R. H. **Müller** at New York University, and the method does have some interesting possibilities. Because of disintegration and formation of "anode mud" it is sometimes difficult to obtain 100% current efficiency in the stripping of solid metal deposits. To overcome this difficulty we are experimenting with the anodic stripping of deposited metals from amalgams with constant current, which gives promise of leading to a successful method. The abrupts change in the potential of the mercury anode when the stripping is complete can be used to actuate an electronic trigger circuit which opens the electrolysis circuit and stops an electric clock simultaneously. The quantity of electricity passed is then directly related to the clock reading. A device for maintaining constant current is also necessary.

Mr A. **Juliard** (Brussels): We have tried to use a very simple devis which could theoretically maintain constant the total e.m.f. applied to a cell. It consists in using alternative current as source of D.C. an rectifying the current in a convenient way. It would be possible with this procedure to stabilise the e.m.f. by adjusting the alternative voitage by means of a variac if the resistance of the D.C. circuit would be low enough against the resistance of the cell. We fail in this way by using an oxymetal rectifier even by choosing a 10 Amp. rectifier in regard with the inner resistivity of this kind of rectifier. But it would give a better result by using for example a mercury or a less resisting rectifier.

In regard to electrogravimetrie analysis I would draw the attention about the possibility of obtaining very nice quantitative metal deposits by using reversed current as proposed by Mr **Jernstedt** for galvanostegie. By using a secondary cathode weighted with the primary one, one of our students has obtained a very nice quantitative deposit of cadmium in acid solution which gives in the classical conditions, as everybody knows, a poorly adherent deposit.

In regard to coulometric analysis, it seems to be possible to replace the classical hydrogene-oxygene coulometer by a conductivity coulometer. When we electrolyse with a silver anode, for instance a copper chloride solution, the conductivity of the cell drops proportional to the quantity of electricity which has travelled the cell.

By using always the same initial concentration it would be possible to substitute, after establishing the curve $c = f(ae)$ with a constant intensity current, the operation of adjustement the liquid levels of the joint burets of the hydrogene-oxygene coulometer by a conductivity measurement. This measurement could easily be made with accuracy of 0.1% if the temperature of the cell is known with a precision of 0.05° C.

A CONTINUOUS READING VACUUM TUBE VOLTMETER FOR ELECTROMETRIC TITRATIONS

by

A. CLAASSEN

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Netherlands)

In the following a simple, mains-operated, continuous reading vacuum tube voltmeter is described, which has been in daily use in this laboratory for some years. The circuit (see diagram Fig. 1) is well known[1] and the only purpose of this note is to give the necessary details for its construction and operation.

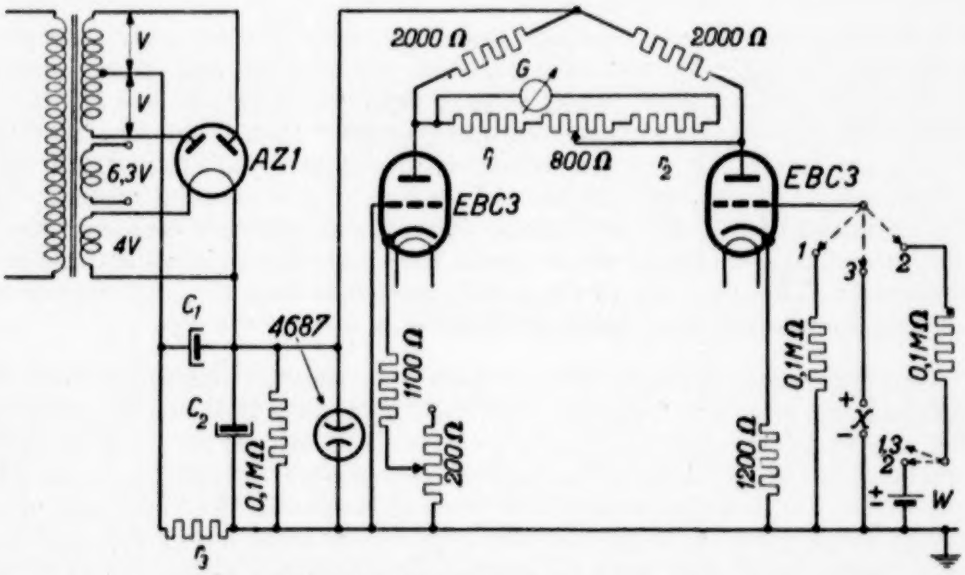


Fig. 1 Circuit diagram of tube voltmeter

The circuit is based on the principle of the Wheatstone bridge, in which two arms are formed by two equal resistances of 2000 ohms and the other two arms by the internal resistance of two triodes EBC3[2]. The grid of one triode (the compensating tube) is permanently connected to earth, whereas the grid of the other triode (the indicating tube) can be connected in turn, by means of a three-way switch, to earth, to a Weston standard cell or to an unknown EMF. A sensitive meter (microamperemeter or galvanometer) is connected between the two anodes via an Ayrton shunt. Both tubes obtain negative grid bias from a resistance in the cathode lead. The tubes are fed from a conventional rectifier unit (left-hand

References p. 605.

part of the diagram), the voltage being stabilised at about 90 volts by a Philips stabilising tube 4687.

The adjustment of the instrument is performed as follows. Before switching on the current, the sensitivity of the indicating meter G is set at minimum by means of the Ayrton shunt, the three-way switch being in position 1. After allowing a warming-up time of about 15 minutes to obtain thermal equilibrium, the sensitivity of the meter is increased and any deflection brought back to zero by means of the variable resistor in the cathode lead of the compensating tube; final adjustment being made with the meter sensitivity at maximum. The sensitivity is now again decreased and the switch put in position 2, thus connecting the Weston cell to the grid of the indicating tube. This brings the bridge off balance, indicated by a deflection of the meter. This deflection is brought to a suitable point on the scale of G by increasing the sensitivity. If the scale is graduated *e.g.*, from 0 to 120, the deflection is adjusted to 102; this value then corresponds to a voltage of 1020 millivolts (roughly the voltage of the Weston cell). If an unknown EMF is now connected to the terminals X and the switch moved to position 3, the unknown voltage is obtained by multiplying the meter reading by 10. This follows from the fact that the meter deflection is practically proportional to the voltage applied at X. The deviation from linear relationship is within about 1 %, an error which can be neglected in electrometric titrations. The upper range of the instrument is about 1.4 volts.

It is advisable to control the zero setting (switch in position 1) from time to time, as small shifts may occur due to fluctuations in mains voltage; usually these are not greater than a few millivolts[3]. A very stable zero can be obtained by feeding the instrument from a constant voltage transformer.

Due to variations in characteristics between individual tubes EBC3, it may not be possible to obtain a zero setting with the values of the cathode resistors given in the diagram; in that case one of the cathode resistors should be slightly increased or decreased by 100 to 150 ohms.

The grid current of the indicating tube is of the order of 10^{-9} amperes, hence cells with an internal resistance of 10^6 ohms can be measured with an error of about one millivolt; with corresponding greater or less error cells with higher or lower resistance can be measured[4]. This current drawn by the instrument is so small that there is no danger of polarisation of even very small electrodes. As variations in grid current exist between different tubes, it is advisable to select the tube with the lowest grid current as the indicating tube. The grid current is easily measured by noting the change in meter reading when connecting a resistance of about 20 megohms in series with a known EMF; this change, expressed in volts and divided by the resistance value in ohms, gives the grid current in amperes.

Resistance r3 should be adjusted so as to provide a current of about 20 milliamperes through the stabilising tube 4687. The capacity of condensers Cl and C2 is not critical; electrolytic condensers with a capacity from 8 to 16 μF and a working voltage of about 200 volts are suitable.

All parts, except the transformer, the indicating meter and the Weston cell, are easily obtainable wireless accessories. The fixed resistances can be of the carbon type.

If a transformer with a secondary voltage of about 2 × 110 volts is not available, one with a higher secondary voltage can be used by either choosing a sufficiently high value for resistance r3, or by putting two tubes 4687 in series and feeding the tubes from their center tap[5].

The choice of the meter is a question of some concern. The current between the anodes depends on the resistance between them. With 1 volt applied at X about 200 microamperes are available, when the resistance of the meter and its associated circuit is less than 250 ohms; with higher resistances the available current decreases.

Ordinary pointer microamperemeters with a scale length of some 15 cm generally have too high an internal resistance. Suitable should be a Weston microampere meter type 322. We successfully use a HARTMANN AND BRAUN pyromillivoltmeter[6] (17 millivolts, 400 ohms, scale length about 15 cm), giving a range from 0 to 1.2 volts and enabling to read to the nearest 5 millivolts of applied voltage.

If these instruments are not available, a so-called spot-galvanometer or an ordinary galvanometer can be used; the latter has the advantage of a large scale.

The values of resistances r1 and r2 have to be chosen in accordance with the sensitivity of the meter and such that the total resistance across the meter is about equal to its critical damping resistance.

The instrument is preferably constructed on a wireless set-type chassis, mounted inside a steel cabinet, which should be grounded.

The positive X-terminal should be insulated by means of polysterene or like material to avoid errors when measuring cells with a high resistance.

SUMMARY

A simple, continuous-reading, mains-operated, vacuum-tube voltmeter for electrometric titrations is described, using two tubes EBC3 in a Wheatstone-bridge circuit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein einfaches, direkt anzeigendes, aus dem Netz gespeistes Röhrenvoltmeter für elektrometrische Titrationen beschrieben, wobei zwei Röhren EBC3 in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung verwendet werden.

RÉSUMÉ

Dans cet article on décrit un simple voltmètre à lampes à lecture directe, alimenté par le secteur, utilisé pour le titrage électrométrique et dans lequel on utilise deux tubes EBC3 dans un montage en pont de Wheatstone.

References p. 605.

REFERENCES

[1] *P. I. U. Wold, U. S. Patent* 1232879 (1916). The theory of the circuit and possible refinements have been extensively discussed by C. E. WYNN-WILLIAMS, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (1927) 811; W. B. NOTTINGHAM, *J. Franklin Inst.*, 209 (1930) 287; A. S. MC FARLANE, *Phil. Mag.*, 14 (1932) 1.

[2] The diode plates of these tubes are not used and should be connected to the cathode.

[3] Shifts in zero are mainly due to fluctuations in filament voltage, as the anode voltage is sufficiently stabilised. According to MC FARLANE (*loc. cit.*) compensation for fluctuations in filament voltage can be obtained by the use of a resistance in one of the filament leads. The size of this resistance has to be found by a method of trial and error.

[4] This implies that the voltage of circuits containing a glass electrode cannot be measured with this instrument.

[5] In these cases it is advisable to use for Cl an electrolytic condenser with a higher working voltage.

[6] As used for temperature measurements with thermoelements.

Received March 6 th, 1948

DISCUSSION

Prof. O. TOMIČEK (Prague): Is it possible, by the use of other tubes, to use this instrument for work in non-aqueous solutions or with glass electrodes?

Reply: It is not possible to measure with this type of instrument the potential of systems with an internal resistance greater than about 10^6 ohms, because the grid current of all wireless tubes in this circuit is of the order of 1 to $5 \cdot 10^{-9}$ amperes. For measurements with glass electrodes much more complicated circuits would be necessary; several of these have been described in recent American literature.

I might add that it is possible to increase the sensitivity, *i.e.*, the current between the two anodes, by using tubes with a higher mutual conductance. About double the sensitivity can be obtained with tubes EF6 strapped as triode (*i.e.*, screen grid connected to anode), using a cathode resistance of 500 ohms. Two and a half times the sensitivity is obtained with tubes EF9 or EF22 strapped as triode and a cathode resistance of 330 ohms. With all these tubes however the grid current is of the same order of magnitude as with tubes EBC3.

AMPEROMETRIC TITRATIONS

by

I. M. KOLTHOFF

University of Minnesota, Minneapolis, Minn. (U.S.A.)

INTRODUCTION

In amperometric titrations the current which passes through the titration cell between an indicator electrode and an appropriate depolarised reference electrode at a suitable applied e.m.f. is measured as a function of the volume of the titrating solution. Quite generally, the end point is found graphically as the point of intersection of two lines giving the change of the current before and after the equivalence point.

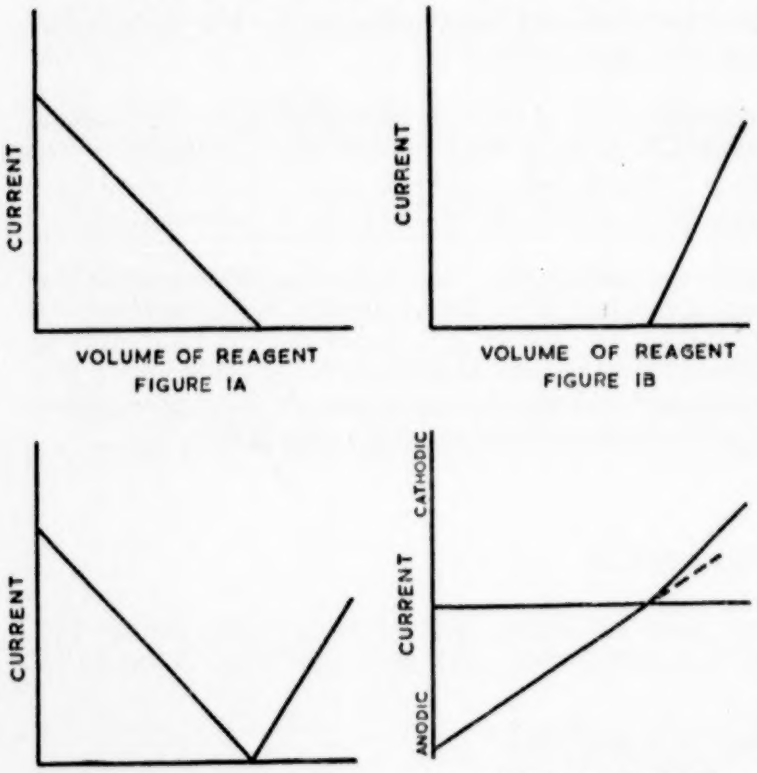


Fig. 1 a, b, c, d

If the diffusion current of the reacting substance is measured before the end point and the reagent is not electroreduced under the experimental conditions a graph is found as in Fig. 1a. If the substance titrated is not electroreduced but the reagent yields a diffusion current at the applied e.m.f. a titration diagram as in Fig. 1b is found. If both substance titrated and reagent are reduced a graph like in Fig. 1c is obtained. If the substance titrated yields an anodic diffusion current and the reagent a cathodic one at the applied e.m.f. a graph like in Fig. 1d is found. In the latter case the entire titration line (before and after end point) is straight when the substance titrated and the reagent in equivalent concentrations yield the same numerical diffusion current. The end point in the titration corresponds to the point of intersection of the titration line with the abscissa (corrected, if necessary, for the small residual current).

References p. 620.

As indicator electrodes the dropping mercury electrode or the rotating platinum wire electrode are used. The application of the rotating electrode is much more limited than that of the dropping electrode. The former has the great advantage that the currents do not oscillate so that they can be read directly on a microammeter. Moreover, titrations with the rotating electrode can be made at much greater dilutions than with the dropping mercury electrode. Results are obtained very rapidly with the rotating electrode with an accuracy and precision which is unequalled by any other titration method. For example, by working with pure reagents and pure water and using a sensitive galvanometer we have been able to titrate 0.00001 *M* arsenic trioxide with bromate in acid medium with an accuracy of about one per cent in about five minutes, using the rotating platinum electrode as indicator electrode (v.i.).

As a rule the saturated calomel electrode (designated as S.C.E.) is used as an outside reference electrode. In many instances an inside silver-silver chloride electrode can be used instead of a pool of mercury. STOCK[1] developed a polarising unit for amperometric titrations which serves as a simple potentiometer device. A great practical advantage would be gained if the battery and some kind of potential divider for obtaining the desired applied e.m.f. could be eliminated. This could be done by using a standard cell with the appropriate e.m.f. It would be desirable to have a number of standard cells, covering a wide e.m.f. range, available for this purpose. The principle has been applied by PETERING AND DANIELS[2] in the polarographic determination of oxygen.

The experimental arrangement becomes still simpler when the titration can be made at an applied e.m.f. of zero. In order to realize this condition the reference electrode should have such a potential that the substance titrated or the reagent or both give a diffusion current. Thus it would be desirable to have a number of standard half cells available covering a wide range of potentials. With the rotating platinum electrode the required number of reference electrodes is much smaller than that with the dropping electrode, because with the former, titrations are hardly carried out at potentials more negative than that at which oxygen is reduced. With reagents like bromine (bromate-bromide in acid), iodine and silver nitrate (in acid medium) the diffusion current of these agents is found at the rotating electrode when the saturated calomel electrode (S.C.E.) is the reference electrode (at zero applied e.m.f.). For titrations with or of silver in ammoniacal medium (v.i.) KOLTHOFF AND HARRIS[3] used the following more negative reference electrode. The electrolyte solution for the reference half-cell is prepared by dissolving 4.2 g of potassium iodide and 1.3 g of mercuric iodide in 100 ml of saturated potassium chloride solution. A layer of mercury serves as the electrode. The potential of this mercury-mercuric iodide electrode is –0.23 volt against the S.C.E.

The historical development of, the apparatus and equipment used in, and the technique of amperometric titrations is discussed extensively by KOLTHOFF AND LINGANE[4]. Also, the advantages, limitations, accuracy and precision of amperometric titrations are considered in this monograph and detailed procedures for the determination of various substances of amperometric titration are given, the literature being covered until 1941. In order not to duplicate material given in this monograph only developments since 1941 are presented below.

Amperometric titrations deserve much wider application than they have at present. Many reactions which can be made the basis of amperometric titrations should be studied from this view. Titrations of metal ions with precipitating agents like sodium sulphide, ferrocyanide, ferricyanide, nitroprusside should yield interesting information regarding the precipitation reactions and their analytical application. By the amperometric titration technique it is possible to study fractional precipitations. For example, under suitable conditions it should be possible to precipitate copper quantitatively with sulphide as a reagent from a mixture containing copper and zinc. The end point would correspond to the amount of reagent added when the diffusion current of copper has become zero. Application of organic reagents in the amperometric titration of various metal ions with the dropping mercury as the reference electrode has resulted in several useful analytical procedures, but more exhaustive studies may be expected to yield many new titration procedures. The hope is expressed that many analytical chemists will participate in the further development of amperometric titrations. It is anticipated that this subject will become as important a branch of analytical chemistry as potentiometric titrations are at present.

TITRATIONS WITH THE DROPPING MERCURY ELECTRODE AS INDICATOR ELECTRODE

In work carried out in this laboratory we use a titration cell which permits the titration of 10 to 100 ml volumes of solution (see Polarography). A convenient cell for the titration of 5 ml portions has been described by FILL AND STOCK[5]. At a later date STOCK[6] described a micro cell for polarography and amperometric titrations which permits the titration of 0.5 to 1 ml volumes.

A unique type of amperometric titration in which no chemical reaction occurs in the solution between the substance titrated and the titrant added was described by KOLTHOFF AND MILLER[7]. In this type of "titration" the cathodic (or anodic) current of the substance "titrated" is compensated by the anodic (or cathodic) current of the titrant. This happens, for example, when an oxygen solution in 0.1 N sodium hydroxide is "titrated" with a sodium sulphide solution at a potential of the dropping electrode of –0.45 ± 0.1 v (vs. S.C.E.). At the end point where the current is zero the following relation holds

$$\frac{C_{\text{substance titrated}}}{C_{\text{titrant}}} = \left(\frac{D_{\text{titrant}}}{D_{\text{substance titrated}}}\right)^{1/2}$$

LINGANE[8] made use of the above principle in the amperometric "titration" of stannous tin with cupric copper. Stannous tin in an acidic tartrate solution gives

References p. 620.

an anodic diffusion current at –0.2 v (S.C.E.) whereas cupric copper in the same medium gives a cathodic diffusion current at this potential. Although the reaction between cupric copper and stannous tin in the tartaric acid solution does not occur with a measurable rate, the compensation of the anodic stannous tin wave by the cathodic cupric wave can be measured quantitatively. LINGANE recommends the method especially for the "titration" of quantities of stannous tin less than 10 mg per 50 ml. He carries out the titration in a medium which is 0.38 *M* in disodium tartrate, 0.12 *M* in sodium hydrogen tartrate, 0.12 *M* in sodium chloride and 0.01 % in gelatin ($p_H = 4.3$). Cupric sulphate (0.01 *M*) solution is added from a microburet. The potential of the dropping electrode is maintained at –0.2 volt.

The titration of lead with dichromate or chromate and the titration of sulphate, molybdate and oxalate with a standard lead solution are reviewed in "Polarography". AXFORD AND SUGDEN[9] use the amperometric titration method of sulphate with lead in the determination of sulphur trioxide (up to 2 %) in sulphur dioxide.

Sulphur in coke can be determined by amperometric titration after oxidation to sulphate[10]. Chloride can be titrated with lead nitrate if enough ethanol is added to make the alcohol content at the end point 55 to 60 %[11].

Undoubtedly, many other anions like ferrocyanide, sulphide, sulphite, chromate etc. which yield insoluble lead salts can be titrated with a standard lead solution.

The use of some organic reagents for the amperometric titration of some metals is reviewed in "Polarography". Dimethylglyoxime was found to be suitable for the titration of traces of nickel[12]. FILL AND STOCK[13] titrated amounts of nickel between 0.018 and 0.58 mg in a 5 ml volume at an applied voltage of 1.6 v with satisfactory accuracy.

The use of α nitroso-β naphthol as a reagent in the titration of cobalt, copper, and palladium was described by KOLTHOFF AND LANGER[14].

8-HYDROXYQUINOLINE (OXINE) AS REAGENT. BISMUTH

GILLIS *et al.*[15] use as a reagent a 2 % solution of oxine in 1 N acetic acid. To 10 ml of bismuth solution in 20 % nitric acid are added 2 g sodium tartrate and so much N sodium hydroxide until the solution is neutral to methyl red. Then 7.33 g of sodium acetate trihydrate, 0.16 ml of 6 N acetic acid and 50 drops of 0.1 % solution of phenolphthalein in ethanol (maximum suppressor) are added. The titration is carried out at a potential of –0.85 V.

ZAN'KO[16] titrates *zinc* and *copper* with oxine in an acetic-acid-acetate buffer. Magnesium is best titrated in an ammonia-ammonium chloride buffer. *Aluminum* can be determined in both the acid and alkaline buffer.

IRON WITH 5.7-DIBROMO-8 HYDROXYQUINOLINE

SANDBERG[17] titrates ferric iron in dilute sulphuric acid with the above reagent. Of the usual contaminants only copper and vanadium interfere.

COPPER WITH QUINALDINIC ACID

STOCK[18] investigated the polarographic reduction of quinaldinic acid in buffer solutions of varying p_H. In a review of amperometric titrations[19] he mentions that the reaction between cupric copper and quinaldinic acid can be made the basis of an amperometric titration of copper. Upon titration of 0.001 M copper in an acetate buffer of p_H 4.9 (potential not stated, probably at –0.9 to –1.0 v) with 0.02 M quinaldinic acid solution the diffusion current of copper decreases to the end point. After the end point the diffusion current of quinaldinic acid is measured. Thus, a V type titration diagram is obtaind. Unfortunately, the time for attainment of equilibrium is so large that the titration is impracticable. In the reverse titration of 0.002 M quinaldinic acid with 0.01 M copper solution equilibrium was attained about 3 minutes after mixing. It would be desirable to investigate the effect of seeding with cupric quinaldinate upon the time of attainment of equilibrium.

CADMIUM WITH NAPHTHOQUINOLINE

SANDBERG (*loc. cit.*) titrates cadmium in 0.001 to 0.02 M solution in dilute sulphuric acid with naphthoquinoline. Zinc, aluminum, chromium, iron titanium, cobalt, nickel, manganese, calcium, magnesium, and ammonium do not interfere. Silver, mercury, lead, copper, bismuth, and antimony interfere and must be removed. Iron wire is recommended for this purpose. Ferric iron is reduced with hydroxylamine sulphate.

COPPER WITH α-BENZOINOXIME (CUPRON). C_6H_5-CHOH-CNOH-C_6H_5

In 1939 NEUBERGER[21] proposed the use of salicyldoxime as a reagent in the amperometric titration of copper. LANGER[21] made a more detailed study of α-benzoinoxime as reagent. At p_H values smaller than 6 LANGER found an "acid" reduction wave of benzoinoxime, the half wave potential (*vs.* S.C.E.) of which is given by $E_{1/2} = -(0.71 + 0.06\ p_H)$ volt. At p_H values between 6 and 8 two waves, an "acid" and an alkaline wave, were found, the total wave height being approximately independent of the p_H. At p_H greater than 8 only a single wave with a half wave potential of approximately –1.63 v appeared. LANGER attributes the appearance of two waves to a reduction of the unionised (acid wave) and ionised (alkaline wave) fraction of the benzoinoxime. Undoubtedly, the rate of transformation of the alkaline into the acid form also plays a part so that the height of each wave is not expected to correspond to the concentrations of the acid and alkaline forms in the bulk of the solution.

The titration of copper is carried out in 0.1 N ammonium chloride with an excess of ammonia. The solubility of the copper benzoinoxime increases appreciable with increasing ammonia concentration. In order to get good results in the titration of 0.001 M copper solution the concentration of ammonia should not be greater than 0.02 M. In order to eliminate the occurrence of maxima 5 drops of 10% gelatin solution are added to 40 ml of solution to be titrated. A solution of the reagent (0.01 to 0.1 M) is prepared in 50% ethanol and standardised amperometrically against copper solutions of known concentration.

When the titration is carried out at a potential of –1.0 v. the excess of reagent is not reduced. When it is performed at –1.7 v. both copper and reagent are reduced.

Interferences: Ferric iron is precipitated by ammonia and causes coprecipitation of copper; hence low results are found. The same is true in the presence of lead. Zinc present in five times the concentration of copper gave values 6% too high in 0.1 M ammonia, but if present in smaller amounts than copper the results were 0.5 to 2% high. Nickel was found to interfere strongly.

FILL AND STOCK[22] titrated at a potential of –1.7 v quantities of copper between 0.022 and 0.63 mg in a 5 ml volume with a satisfactory accuracy.

Cupferron has been found by A. LIBERTI in this laboratory to be a suitable reagent for the amperometric titration of *cupric copper* and of *ferric iron* (not yet published). In the presence of much fluoride copper can be titrated without interference by ferric iron.

Nitrophenylarsonic acid is a suitable reagent for the amperometric titration of *uranyl* in an appropriate acetate buffer (unpublished results obtained by R. JOHNSON in this laboratory). Although the reagent precipitates stannic tin quantitatively it is not suitable for the titration of tin because, in general, the precipitate is not of a simple stoichiometric composition.

POTASSIUM WITH SODIUM DIPICRYLAMINATE

SANDBERG[23] titrates 0.01 to 0.15 M potassium chloride at p_H 12 with sodium dipicrylaminate. Sodium does not interfere when present in an amount less than 15 times that of potassium.

PHOSPHATE WITH URANYL ACETATE

The titration of phosphate with bismuth oxyperchlorate solution was described by NEUBERGER[24]. The method has only a very limited applicability. A much wider use can be made of the titration of phosphate with uranyl acetate as reagent.

In buffered solutions uranyl reacts with phosphate with the formation of insoluble UO_2MPO_4. (M = Na, K, NH_4, 1/2 Ca etc.). In the proper medium uranyl yields a well defined first diffusion current which is proportional to the uranyl concentration. KOLTHOFF AND COHN[25] made the reaction between uranyl and phosphate the basis of an amperometric titration of phosphate.

Reagents. Uranyl acetate. A 0.1 M solution is prepared by dissolving 42.42 g of

C.P. uranyl acetate $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\ H_2O$ in a liter volumetric flask by shaking with about 300 ml water and 6 to 10 ml glacial acetic acid. After complete dissolution the flask is filled up to volume. The solution can be standardised by amperometric titration against monopotassium phosphate. For the titration of very dilute phosphate solutions the standard uranyl solution is diluted with water.

Monopotassium phosphate. A 0.01 M solution of pure KH_2PO_4 is prepared by dissolving 1.3614 g of the salt in water and diluting to 1 liter.

Potassium chloride. A 1 to 2 M solution.

Procedure. The dissolved sample is diluted so that in the final volume (all additions included) the concentration of phosphate is not greater than 0.01 M, or if calcium (and sulphate) are present not greater than 0.005 M. The concentration of calcium and sulphate must not be greater than 0.02 M and 0.01 M respectively; else calcium sulphate may precipitate. If the solution is not neutral to brom cresol green, hydrochloric acid or sodium hydroxide is added until the indicator has a green color. About 0.5 ml of 0.1 M acetic acid and enough potassium chloride is added to make the chloride concentration approximately 0.1 M. The solution is transferred to the polarographic titration cell, using a pool of mercury as an anode. Enough ethanol is added to make its concentration 20%. Air is removed by passing nitrogen through, and the titration is carried out at an applied voltage of 0.7 to 0.8 v. The current remains very small (residual current) until all the phosphate is precipitated and then increases linearly with the excess of uranyl added.

Notes

1. Concentrations of phosphate greater than 0.0003 M can be determined with an accuracy of 1%.

2. Organic anions, like citrate, oxalate, acetate, tartrate etc., which form complexes with uranyl interfere. In general organic matter must be removed by ashing.

3. Magnesium and barium in relatively large concentrations have no effect upon the results. Calcium in larger concentrations causes low results due to coprecipitation of calcium phosphate. However, when the concentration of calcium is smaller than 0.02 M and that of phosphate is 0.005 M or less, the error becomes negligibly small.

In the presence of much calcium and sulphate a precipitate of calcium sulphate is formed which contains coprecipitated phosphate. In most practical cases the conditions specified in the procedure are satisfied. However, if appreciable amounts of calcium sulphate precipitate, a separation must be made. This is most easily done by precipitation of calcium phosphate in ammoniacal medium. The precipitate need not be washed.

4. Iron, both in ferrous and ferric state interferes. The simplest way to remove iron is by precipitation in hydrochloric acid medium with cupferron, and removal of the precipitate and the excess of reagent by shaking out with ether.

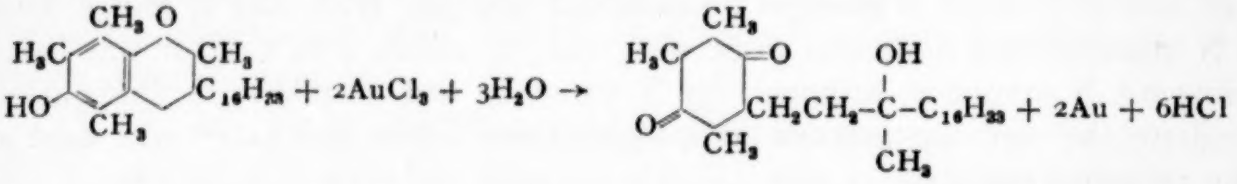
5. All metals, like lead, aluminum, trivalent chromium, which at a p_H of about 3.5 precipitate with phosphate, interfere.

6. Pyrophosphate, arsenate and vanadate precipitate with uranyl and interfere. *Arsenate* can be titrated as phosphate with uranyl by the same procedure.

The amperometric titrations of *fluoride* with thorium or lanthanum solutions, of *ferrocyanide* with zinc, of *chloride* with mercurous nitrate, of iodide with mercuric nitrate and titrations with *titanous chloride* as reagent are discussed in "Polarography" (p. 473–476) and will not be reviewed here.

α-TOCOPHEROL WITH AURIC CHLORIDE

KARRER[26] and his coworkers found that α-tocopherol is quantitatively oxidised to tocopheryl quinone by auric chloride.



SMITH, KOLTHOFF, AND SPILLANE[27] made use of this reaction in the amperometric titration of α-tocopherol. The titration is best carried out in a 0.1 M benzoic acid –0.1 M sodium benzoate buffer in 75 % ethanol, which is 0.1 M in sodium chloride. At a potential of –0.075 v (S.C.E.) the tocoquinone is [illegible] reduced while the auric gold at this potential yields a diffusion current which is proportional to the concentration of gold in the solution. When the titration is carried out at this potential the current remains equal to the residual current until the end point. Tocopherol in a concentration range between $1 \cdot 10^{-3}$ and $3 \cdot 10^{-4}$ M was determined with an accuracy of 0.5 %.

TITRATIONS WITH THE ROTATING PLATINUM WIRE ELECTRODE AS INDICATOR ELECTRODE

The rotated platinum wire electrode is much more limited in its application than the dropping mercury electrode. However, whenever it can be applied it has great advantages, especially in amperometric titrations of extremely dilute solutions. Under suitable conditions microquantities of iodine, bromine, arsenic trioxide, antimony trichloride, phenols and many unsaturated compounds can be determined rapidly with a great accuracy.

Halides. LAITINEN AND KOLTHOFF[28] obtained good results in the titration of silver with chloride or vice-versa, provided that gelatin was present to prevent depolarisation of the colloidal silver chloride particles and that the concentration of silver or chloride titrated was equal to or greater than 0.01 N. Further studies by LAITINEN[29] *et al.* revealed that results, accurate to within 0.5 % were obtained in the presence of nitric or sulphuric acid and 0.1 % of gelatin, when the chloride concentration is greater than 0.005 N. Using 50 % acetone as the titrating medium the solubility of silver chloride is reduced to such a point that a 0.001 to 0.0005 N chloride solution can be titrated with an accuracy of about −3 % (presence of 0.1 % gelatin) and a 0.0001 N chloride solution with an error of 10 %. In 74 % acetone this error is reduced to 3 %.

Bromide and iodide can be titrated in the absence of gelatin. When the concentration of bromide is 0.01 N or greater the results are of the order of 1 % low. In aqueous solution 0.001 N bromide is titrated with an error of −3 %, and in 50 % acetone a 0.0001 N bromide solution gives a similar error. The results of the bromide titration remain unaffected by the presence of 0.01 N ammonia; but more ammonia interferes.

The results with iodide are comparable to those with bromide. However, iodide can also be titrated in stronger ammoniacal medium. With 0.01 N iodide, even 1 N ammonia has no effect, while with 0.001 N iodide a 10 % error was found using 0.5 N ammonia, although 0.1 N ammonia had no effect. In ammoniacal medium the mercury-mercuric iodide-potassium iodide electrode[30] was used as the reference electrode.

MIXTURE OF HALIDES

Silver bromide and iodide do not cathodically depolarise the rotating platinum electrode, while silver chloride particles cause a cathodic current even in the presence of a large excess of chloride but in the absence of gelatin. Use of this fact is made by LAITINEN *et al.*[31] in the titration of bromide (or iodide, v.i.) in the presence of chloride. It was found that 0.01 N bromide could be titrated amperometrically in the presence of 0.1 N chloride in the presence of such electrolytes as nitric acid (0.8 N); or barium nitrate (0.4 N) or aluminum etc.

Iodide is best titrated in the presence of bromide and (or) chloride in 0.1 N ammonia using the mercury-mercuric iodide-potassium iodide half cell (potential −0.23 v. *vs.* S.C.E.) as reference electrode. After the end point is passed, the solution is acidified to make it 0.8 N in nitric acid. The bromide is now titrated, using the S.C.E. as the reference electrode. After the end point 0.1 % of gelatin is added and the chloride is titrated. The results are not as accurate as obtained by some other method, but the advantage is that the results are found within a very short time and that dilute solutions can be analysed without concentrating.

CYANIDE

LAITINEN *et al.*[32] titrate cyanide amperometrically with silver nitrate in a solution which is 0.1 N in sodium hydroxide. The mercury-mercuric iodide-potassium iodide electrode is used as a reference electrode and no potential is applied to the system. The end point is found when all the cyanide has been transformed into cyanato argentate.

The method is accurate to within two-tenths of a per cent at concentrations between 0.1 and 0.001 M cyanide. At lower concentrations than 0.001 M the accuracy decreases, but a solution as dilute as $4 \cdot 10^{-5}$ M cyanide could be titrated with an accuracy of 2.3% and an end point was found at a concentration as small as $8 \cdot 10^{-6}$ N.

In general, results are accurate to within 0.5% in the presence of fifty-fold excess of chloride or bromide and 1 N solutions of hydroxide, nitrate or sulphate.

MERCAPTANS

Mercaptans can be titrated amperometrically with silver nitrate in acid or ammoniacal medium[33]. The alkaline medium is advantageous, since chloride does not interfere. Mercaptans (RSH) react with silver nitrate with the formation of insoluble silver mercaptide.

$$Ag^+ + RSH \longrightarrow RSAg + H^+ \text{ (acid)}$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + RSH \longrightarrow RSAg + NH_4^+ + NH_3 \text{ (ammoniacal)}$$

For titration of ammoniacal solutions a mercury-mercuric iodide half cell is used as a reference electrode and no e.m.f. need to be applied. No current flows through the cell until the end point, after the end point the diffusion current of the silver ions in excess is measured. The simple titration ensemble shown in Fig. 2 is recommended.

The salt bridge (E in Fig. 2) consists of some 60 cm of about 6 mm (inside diameter) soft rubber tubing filled with saturated potassium chloride solution. The rubber tubing is connected with a short length of glass tubing D filled with a gel of 3% agar and 30% potassium chloride. At the end of the glass tube, a coarsely sintered glass disk may be inserted. For further protection of the solution from contamination with iodide, the glass tube B, having an agar or a fine-sintered glass plug at its end, may be interposed. The electrolyte solution, inside B, can be easily rinsed out and replaced with fresh electrolyte whenever it has been in use long enough to become contaminated with iodide. It is essential that all sources of high resistance, such as air bubbles, be eliminated from the salt bridge.

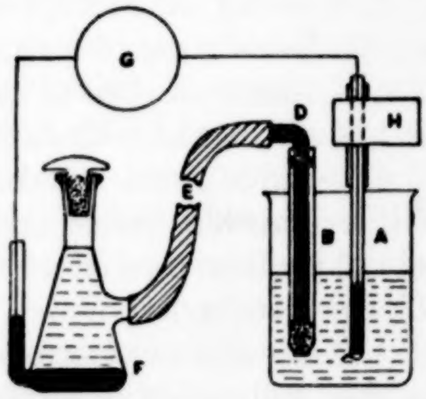


Fig. 2. Apparatus for amperometric titration

The two half cells are short-circuited through a microammeter G. (*e.g.*, a Weston Electrical Instrument Corporation, Newark, N. J., microammeter, Model 430, is very useful). The ensemble is generally convenient for rapid amperometric titrations with the rotating platinum electrode.

References p. 620.

Procedure for Mercaptan Titrations. In a 250 ml beaker dilute a sample of mercaptan containing about 5 mg of mercaptan sulphur to 100 ml with 95 % ethanol. Make the solution about 0.25 M in ammonia and 0.01 to 0.1 M with some non-interfering electrolyte such as ammonium nitrate. Immerse the end of the salt bridge and the rotating platinum electrode in this solution and titrate with aqueous 0.005 M silver nitrate.

Make 2 or 3 readings of the microammeter before the end point. As long as silver is not in excess the current is zero or very small. After the end point the diffusion current corresponds to the diffusion current of the excess of silver. When the ammeter indicates the end point is passed, add two or three small increments of silver nitrate; read the current after each addition. If the electrode becomes sluggish, clean by wiping with a piece of cloth or between two fingers. Plot the readings of the microammeter against the volume of silver nitrate added, the point of intersection C of the two straight lines correspond to the end point. An example is shown in Fig. 3. A titration carried out by an experienced operator requires no more than 2 minutes.

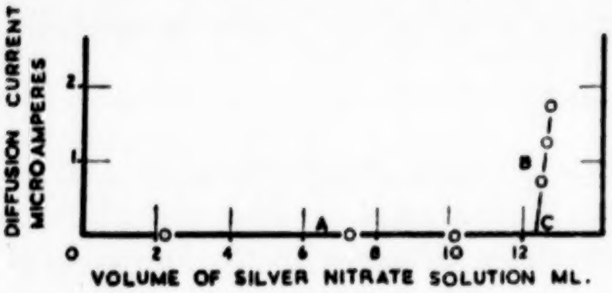


Fig. 3. Amperometric titration of 1.942 mg of mercaptan sulphur with 0.0495 N silver nitrate

NOTES

1. Five mg of mercaptan sulphur or more can be titrated with an accuracy of 0.2 %. Even 1 mg of mercaptan sulphur can be determined with an accuracy of 1 %. A large number of primary and tertiary mercaptans (between C_4 and C_{18}) has been titrated with satisfactory accuracy.

2. Cyanide forms a stable complex with silver ions and interferes (see cyanide). Other ions, like iodide and sulphide which form insoluble silver salts in ammoniacal medium interfere. Large amounts of chloride and small amounts of bromide do not interfere.

3. An indicator electrode may become insensitive or erratic after long use. As a rule, full sensitivity can be restored by wiping the electrode with a piece of cloth or even between two fingers. Thorough cleaning of the electrode with concentrated nitric acid is usually necessary only after it has been used for several hundred titrations.

4. The determination of mercaptans in lattices obtained by emulsion polymerisations is described by KOLTHOFF AND HARRIS[34].

5. The titration method for mercaptan can be applied to the determination of aliphatic disulphides[35]. The disulphides are reduced to the corresponding mercaptans which can be titrated in the above manner.

TITRATIONS OF OR WITH IODINE

Iodine can be titrated amperometrically with standard thiosulphate or arsenic trioxide solutions using a saturated calomel electrode as a reference electrode. Solutions of iodine as dilute as 0.0001 N can be titrated with an accuracy greater than 1 %, and even 0.00001 N solutions can be determined satisfactorily using a sensitive galvanometer. Much use of the titration of microquantities of iodine or of substances which are readily oxidised by iodine is anticipated in biological work.

TITRATIONS WITH BROMIDE (POTASSIUM BROMATE)

Bromine and also bromate when added to an acid bromide solution, yields a diffusion current at the rotating electrode with the saturated calomel electrode as a reference electrode. The diffusion current is proportional to the concentration of bromine. Chlorine behaves in a similar way. On the other hand, hypobromite and hypochlorite were found (Univ. of Minnesota) not to depolarise the dropping electrode.

As may be expected, amperometric titrations with bromine or bromate-bromide in acid medium can be made with the rotating electrode as indicator electrode; on the other hand, hypobromite is not suitable as a reagent since it does not yield a cathodic diffusion current.

LAITINEN AND KOLTHOFF[36] tested the accuracy of the method in general by titrating arsenic trioxide solutions in 1 N hydrochloric acid and 0.05 N bromide with potassium bromate as reagent. These authors applied an e.m.f. of 0.2 to 0.3 v. Later it was shown that the titration can be carried out without applying an e.m.f. The current is very small or zero with an excess of arsenic trioxide. After the endpoint the diffusion current of bromine is measured. The titration lines and the performance of the titration are similar to those described under mercaptan. Oxygen does not interfere. With 0.001 N arsenic trioxide solutions an accuracy of 0.1 % was easily attained; with 0.0001 N solutions an accuracy and a precision of 0.3 % were found. Even 0.00001 N solutions can be titrated with a satisfactory accuracy, taking due precautions to impurities which might affect the results. Trivalent antimony can be titrated like arsenic.

Undoubtedly many organic compounds which react rapidly by substitution (phenols, aniline) or addition (double bonds) with bromine can be titrated rapidly and accurately with bromine (or bromate-bromide) using the amperometric technique. For example, in the University of Minnesota we have titrated in this way traces of phenol, aniline and 8-hydroxyquinoline (oxine). The titration of oxine should be particularly useful for the determination of traces of metals which yield insoluble 8-hydroxyquinolates.

A more detailed study has been made of the amperometric titration of traces of styrene[37]. It is necessary that the titration medium be a good solvent for styrene, as otherwise serious errors occur, due to volatilisation of styrene during the course of the titration. This loss is promoted by the vigorous agitation of the solution by the rotating electrode. Methanol is a suitable solvent, since it does not react with bromide during the titration. When a methanol-water mixture is used as a solvent it is recommended that the titration be carried out at 10° to 15° to minimise losses by volatilisation. Styrene reacts with bromine according to the equation:

$$C_6H_5CH = CH_2 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CHBrCH_2Br$$

Procedure

Into a 250 ml beaker pour about 75 ml of methanol and 5 ml of concentrated hydrochloric acid. Cool in an ice bath at 5° to 10° C. Add the water solution of styrene from a pipet. The quantity of water added should not exceed 25 ml. (If a solution of styrene in some solvent other than water is used, the quantity of styrene added should not exceed 10 mg). Cool for about 5 minutes more, until the temperature of the contents of the beaker is about 10° C. (The mixing of the water and methanol evolves considerable heat). Then insert the salt bridge and the rotating electrode, add about 1 gram of potassium bromide, and titrate with approximately 0.002 M potassium bromate, which is made about 0.1 M in potassium bromide.

Before the end point a constant residual current of 0.2 to 0.5 microampere is observed. After each addition of potassium bromate solution, the needle of the galvanometer deflects sligtly to the right, but returns almost immediately to the residual current. As the end point is approached, the return of the needle becomes somewhat slower. Plot two or three points before the end point is reached, and three points after the end point, at intervals of 0.5 to 0.10 ml. As soon as the first excess of bromine is added, a diffusion current corresponding to the concentration of free bromine present is observed.

Quantities of the order of 5 mg of styrene were titrated with an accuracy within 1 %. Even 0.5 mg of styrene in a volume of 75 ml could be titrated with an accuracy of 2 %.

THIODIGLYCOL

SEASE *et al.*[38] made use of the oxidation of thiodiglycol in 50 % acetic acid by bromine to give thiodiglycol sulphoxide in the determination of solutions of hydrolysed bis (2-chloroethyl) sulphide. They used a pair of platinum electrodes having a potential difference impressed across them, and they generated the bromine consumed in the titration electrolytically.

If two platinum electrodes are immersed in a solution containing bromide ion and a suitably small potential difference is applied between them, an appreciable current (more than 0.5 microampere) flows only when the solution contains *bromine*.

Preliminary experiments on the titration of thiodiglycol showed that the electrolytic generation of bromine in the solution was equivalent to the introduction of a corresponding amount of bromine in 50% acetic acid. This made possible the elimination of unstable bromine solutions which, it is stated, require frequent restandardisation, and also permitted a permanent calibration in terms of electrical units.

FERROUS IRON WITH DICHROMATE

Unfortunately, the common strong oxidising agents like dichromate and ceric cerium (and also hypobromite and hypoiodite) do not yield diffusion currents at the rotating platinum electrode even at such negative potentials where they should be completely reduced. Evidently, these oxidising agents give rise to complicated polarisation phenomena at a rotating platinum cathode. When reducing agents are titrated at a relatively negative potential with the above mentioned oxidising agents no diffusion current is measured after the end point because of the polarisation of the indicator electrode.

In order to titrate amperometrically traces of ferrous iron with dichromate or traces of chromic acid with ferrous iron, KOLTHOFF AND MAY[39] applied such a positive potential to the rotating electrode that ferrous iron yields an anodic current, which is proportional to the iron concentration, while chromic acid, trivalent chromium and ferric iron do not cause any current to flow at this potential. This condition is fulfilled when a potential of + 1.0 volt (*vs* S.C.E.) is applied to the rotating electrode. Thus, when an acid solution of chromate is titrated with a standard ferrous iron solution at this potential no current is observed on the microammeter until all the chromate has been reduced and an excess of ferrous iron is present. By measuring the current after adding successive amounts ferrous iron and obtaining two or more values in the presence of an excess of ferrous solution the end point is found in the usual way by graphical extrapolation to zero current.

The standard iron solution used was 0.01 N in ferrous iron and 0.1 N in sulphuric acid. The chromate solution is made about 0.1 N in strong mineral acid (perchloric, hydrochloric, sulphuric, or nitric acid). The method was found to be accurate and precise to 0.5% at concentrations as small as 1 to $2 \cdot 10^{-4}$ M chromate. The method can also be used for the reverse titration of traces of ferrous iron with dichromate (or ceric sulphate). In such a titration the current decreases continuously and becomes zero at the end point. Again, the exact location of the end point is found graphically.

SUMMARY

In continuation of the complete review given by the author and J. J. Lingane in "Polarography", a summary is given of the most important literature and applications of amperometric titrations since 1941.

This method deserves much wider application than it has obtained up to now.

RÉSUMÉ

Comme suite à la revue complète donnée par l'auteur et par J. J. Lingane dans "Polarography", une bibliographie de la littérature la plus importante et des applications de titrations ampérométriques depuis 1941 est présentée.

Cette méthode mérite une application beaucoup plus étendue qu'elle n'a obtenue jusqu'à présent.

ZUSAMMENFASSUNG

Als Fortsetzung der Gesamtübersicht, die von dem Verfasser und J. J. Lingane in "Polarography" gegeben wurde, wird eine Zusammenfassung der wichtigsten Literatur und der Anwendungen amperometrischer Titrationen seit 1941 gegeben.

Diese Methode verdient eine viel weitgehendere Anwendung als sie bisher erhielt.

REFERENCES

[1] J. T. Stock, *Analyst*, 71 (1946) 585; see also M. A. Fill and J. T. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944) 502.
[2] M. G. Petering and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2796; see also the increment principle of R. H. Müller and J. F. Petras, *ibid.*, 60 (1938) 2990.
[3] I. M. Kolthoff and W. E. Harris, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 161.
[4] I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers Inc., New York 1941; referred to hereafter as "Polarography".
[5] M. A. Fill and J. T. Stock, *Analyst*, 69 (1944) 178.
[6] J. T. Stock, *Analyst*, 71 (1946) 583; Stock and M. A. Fill, *Metallurgia*, 30 (1946) 277.
[7] I. M. Kolthoff and C. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 217.
[8] J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 866.
[9] D. W. E. Axford and T. M. Sugden, *J. Chem. Soc.* (1946, 1901).
[10] G. A. Butenko and V. M. Pindas, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 634.
[11] I. A. Korshunov and A. G. Gurevich, *Zavodskaya Lab.*, 11 (1945) 648.
[12] I. M. Kolthoff and A. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3172.
[13] M. A. Fill and J. T. Stock, *Analyst*, 69 (1944) 178.
[14] I. M. Kolthoff and A. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3172; see Polarography.
[15] J. Gillis, J. Eeckhout, and G. Standaert, *Mededeel. Koninkl. Vlaamsche Acad. Wetenschap Belg. Klasse Wetenschap.*, No. 7, October (1940).
[16] A. M. Zan'ko, *Dopovidi Akad. Nauk U.R.S.R.*, 27 (1940) 32; *Chem. Abstracts*, 37 (1943) 5921.
[17] B. Sandberg, *Svensk Kem. Tid.*, 58 (1946) 197; *Chem. Abstracts*, 41 (1947) 349.
[18] J. T. Stock, *J. Chem. Soc.* (1944) 427.
[19] J. T. Stock, *Analyst*, 72 (1947) 856.
[20] A. Neuberger, *Archiv. Eisenhüttenw.*, 13 (1939) 171; see Polarography, p. 472.
[21] A. Langer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 283.
[22] M. A. Fill and J. T. Stock, *Analyst*, 69 (1944) 178.
[23] B. Sandberg, *Svensk Kem. Tid.* 58 (1946) 197; *Chem. Abstracts*, 41 (1947) 349.
[24] A. Neuberger, *Z. anal. Chem.*, 116 (1939) 1; see Polarography, p. 473.
[25] I. M. Kolthoff and G. Cohn, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 412.

[26] P. KARRER, ESCHER, FRITZSCHE, KELLER, RINGIER, AND SALOMON, *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 939.

[27] L. I. SMITH, I. M. KOLTHOFF, AND L. J. SPILLANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 646.

[28] H. A. LAITINEN AND I. M. KOLTHOFF, *J. Phys. Chem.*, 45 (1941) 1079.

[29] H. A. LAITINEN, W. P. JENNINGS, AND T. D. PARKS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 355.

[30] I. M. KOLTHOFF AND W. E. HARRIS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 161.

[31] H. A. LAITINEN, W. P. JENNINGS, AND T. D. PARKS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 358.

[32] H. A. LAITINEN, W. P. JENNINGS, AND T. D. PARKS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 574.

[33] I. M. KOLTHOFF AND W. E. HARRIS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 161.

[34] I. M. KOLTHOFF AND W. E. HARRIS, *J. Polymer Sci.*, 2 (1947) 41.

[35] I. M. KOLTHOFF, D. R. MAY, P. MORGAN, H. A. LAITINEN, AND A. S. O'BRIEN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 442.

[36] H. A. LAITINEN AND I. M. KOLTHOFF, *J. Phys. Chem.*, 45 (1941) 1079.

[37] I. M. KOLTHOFF AND F. A. BOVEY, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 498.

[38] J. W. SEASE, C. NIEMANN, AND E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 197.

[39] I. M. KOLTHOFF AND D. R. MAY, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 208.

Received March 16th, 1948

DISCUSSION

Mr J. IJLSTRA (Delft): Is it possible to determine traces of oxygen with the amperometric titration method?

Reply by Dr G. HALLIE (Geleen): Yes. But I do not know if it can be trusted when very minute traces of oxygen are to be determined.

Comment by Prof. KOLTHOFF: No method has been worked out for the amperometric *titration* of oxygen. However, it should be possible to determine traces of dissolved oxygen by measuring the diffusion current obtained with a rotating platinum wire electrode as the indicator electrode. This diffusion current is proportional to the concentration of the dissolved oxygen. LAITINEN AND KOLTHOFF were able in this way to determine about 1 % of oxygen in nitrogen gas.

ELECTRICAL METHODS FOR ANALYSIS OF WATER

by

C. JANSSEN

N.V. tot Keuring van Electrotechnische Materialen, Arnhem (Netherlands)

In 1944 a questionnaire covering laboratory equipment and analytical methods was sent to 46 representative water laboratories in America. The answers of 41 laboratories to this questionnaire proved that also for the analysis of water the time-honored routine of precipitating, filtering, iguiting, and weighing is rapidly losing ground. More and more physical methods are used and the chemist must become familiar with technics and instruments that belong primarily to the field of physics.

Colorimetric methods of analysis are popular due to their speed and sensitivity and with new and improved instruments now becoming available this technique is put more into practice. For an excellent discussion of the photoelectric methods in analytic chemistry the reader is referred to the work of R. H. MÜLLER[1]. Photoelectric photometers are replacing visual instruments to an increasing extent.

In modern instruments practically only two types of photocells are employed; the high-vacuum cell and the barrier-layer type. Most of the photo-electric colorimeters employ barrier-layer cells and these are notoriously insensitive at low levels of illumination. These instruments are inferior to visual instruments when yellow solutions are to be measured.

With these photometers one or two cells are used. The electric current of the single-cell photometer is measured by direct deflection or by potentiometric compensation. The photo-cells of the double-cell photometer are illuminated by one light-source. The cuvette with the solution is placed in one beam. The photoelectric current is mostly measured by potentiometric or shunt cancellation. Some of these circuits compensate for fluctuations of the light-source.

The monochromatic light is obtained by filters or better with a spectroscope. The instruments carry scales, which may read per cent transmission or extinction.

The photoelectric colorimeter is used in the waterfield for the colorimetric determination of phosphate, silica, nitrate, sulphate, iron, copper. In Table 1 several data about these determinations are given.

Before determining unknows a working curve must be established. Per cent transmittance is plotted on the vertical axis of a single cycle semi-log paper and ppm on the horizontal linear axis. A straight line should be obtained.

---

[1] R. H. MÜLLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 1–17.

TABLE I

DATA ABOUT COLORIMETRIC DETERMINATIONS

Substance	Reaction	Wave-length mμ	Working-range p.p.m.	Accuracy[1] p.p.m.
Phosphate P_2O_5	Reduction of the yellow phosphomolybdate to the blue complex	725	– 10.0	0.05
Silica SiO_2	Reduction of the yellow silicomolybdate to the blue complex with sodium sulphite	625	– 50	0.1–0.5
Silica SiO_2	Reduction of the yellow silicomolybdate to the blue complex with 1 amino-2 naphtol-4 sulphonic acid	700	0.02–1.5	0.01
Nitrate NO_3	With brucine → yellow color	410	– 60	0.1–0.3
Iron Fe	With o-phenanthroline → reddish-orange color	497	– 2	0.005–0.02
Copper Cu	With sodium diethyldithiocarbamate → yellow	440	– 0.05	0.0005–0.005

[1] The accuracy depends on the instrument used. Given is the accuracy with an apparatus of high sensivity for low and high concentrations.

One of the most used electrical instruments is the p_H *meter*. The development of the p_H meter has been striking. Acceptable instruments are now available for use in laboratories and factories (Bekman, Cambridge, Coleman, Leeds and Northrup, Projecto). According to SÖRENSEN $p_H = -\log c_H{}^+$. This is often written to conform with modern concepts as $p_H = -\log a_H{}^+$. This is not entirely satisfactory. To measure the concentration of H-ions several electrode systems have been used (glass, antimony, quinhydrone). In modern instruments practically only a glass-electrode against a calomel-electrode is used. The voltage between the two electrodes is measured by a vacuum-tube voltmeter, with which it is possible to measure voltages of millivolts. The input resistance is more than 1000 MΩ. Several circuits are used. The direct current can be measured directly or after transformation into alternating current. The instrument can be direct-reading or a compensation method can be used. The meter can have two scales for p_H values and millivolts. An ambient temperature compensator and for the asymmetry potential are provided. Two types of instruments are available with an accuracy of 0.02 resp. 0.002 p_H.

Since it has showed that the p_H value of the water is the key to many corrosion problems the p_H meter is used for the study of these problems. DE MARTINI's equations, based on mass-action relations to carbonate equilibria in water, made possible the calculation of the carbon dioxide, normal carbonate and hydroxide from the p_H and total alkalinity. In the boiler-house the p_H-meter is used for the determination of the corrosivity of water after cathion exchange by hydrogen zeolite or acid treatment and to check the alkalinity of boiler feed water and boiler water. The p_H value is used more and more for the alkalinity of the boiler water. A value of 10.2–11.5 is maintained depending on the pressure of the boiler. For a successful industrial application the p_H meter is provided with an automatic recorder. It is also possible to regulate with the p_H meter the quantities of acid or alkalinity to be added to the water.

The *potentiometric titration* has not found too general application for routine analysis, because of the time-consuming nature of the operation. It is chiefly used, when little concentrations must be measured *e.g.*, the oxygen contents of deaerated boiler feed water and a low concentration of bicarbonate at high carbonate concentration.

The vacuum-tube voltmeter of the p_H meter with suitable electrodes can be used, or one of the compact assemblies of apparatus, which are now available (LEITZ Electro-Titrator). For exact analyses a curve is plotted with $\Delta E/\Delta cc$ as ordinates and the volume of reagent in ml as abscissas. In much routine or control work the maximum deflection of the indicating element is taken as the end point of the titration.

For the determination of the dissolved oxygen in water mostly the WINKLER test is used. After adding manganous sulphate, alkaline potassium iodide and sulphuric acid, the liberated iodine is titrated with sodium thiosulphate and starch as indicator. The accuracy of this method amounts to about 0.02 ml per liter. This is too low for deaerated boiler feed water for high pressure boilers. The potentiometric method for the determination of titration end point is more sensitive and accurate and less subject to observer error than the colorimetric starch indicator. The Dissolved Oxygen Test Committee of the American Heat Exchange Institute has tested several tests for the determination of dissolved oxygen in deaerated boiler feed water, the WINKLER method, the SCHWARTZ-GURNEY A and B method, and the U. S. NAVY method. The U.S.N.-method was the most accurate and precise one. It has the error of 0.00006 ml per liter for uncontaminated water with low dissolved oxygen and has an error of 0.00065 ml per liter in presence of considerable dissolved oxygen.

Small amounts of bicarbonates at high carbonate concentrations may be determined by treating the sample first with 0.1 N sodiumhydroxide and than with 1.0 N barium chloride. The excess of base is titrated potentiometrically with 0.1 N hydrochloric acid.

The concentration of phosphate in boiler water may be determined potentiometrically by titrating the solution to which a quantity of Arrhenius-solution $\{(NH_4)_2MoO_4 + H_2SO_4\}$ is added with 0.1 n tin chlorure. A platinum and a calomel electrode is used. It is not necessary to dilute the sample.

The *electrical conductance* of pure water is very low. Normally, the higher the concentration of ionisable solids present, the greater will be the conductance. A measurement of the total ionic concentration can be obtained, therefore, by measuring the electrical conductance of the water. Simple instruments for this purpose are available (Philiscoop-Philips). The conductance depends not only on the concentration of the dissolved solids, but also on the kind of the solids. Of all ions commonly found in water, the hydroxyl ion possesses the greatest conductance. In measuring the total salt concentration of boiler water by the electrical conductance a small change in the alkalinity of the boiler water will cause a fairly large change in conductance. This objection has been overcome by neutralisation prior to determination conductance. Mostly an acid, which ionises only to a small extent *e.g.*, gallic acid is used, so that there is no need for careful neutralisation. For converting the measured specific conductance value to parts per million dissolved solids the determination of a factor is necessary. This is done by comparing the observed conductance with gravimetric determinations of dissolved solids on the same sample. In the boiler house electrical conductance is used for the turbine condensate to control turbine condensors and for the determination of the purity of steam. The most perplexing problem in the determination of the purity of steam has been the separation of the effect of dissolved solids from that of the ionised dissolved gases as ammonia and carbon dioxide. This problem is attached at the two main lines:

a. physical elimination of the gases before measurement of the conductivity;

b. measurement of the concentrations of ammonia and carbon dioxide and subtraction of the increment of conductivity due to these concentrations from the observed conductivity.

In boiler house practice mostly an automatic recording conductivity equipment is used. Then it is advisable to have a degassing apparatus before the meter. With the STRAUB degassing condensor it has been possible to reduce both ammonia and carbon dioxide to values as low as 0.01 p.p.m. For the correction for dissolved gases WATSON has calculated the corrections. The concentrations of free carbon dioxide, ammonia and the p_H value are determined. In the case the p_H value exceeds 7 it is advisable to adjust the p_H to below 7 by means of pure carbon dioxide. The corrected conductivity is converted into p.p.m. of dissolved salts by the use of a suitable factor. The accuracy of the method is about 0.1 p.p.m.

Two recording instruments must yet be mentioned; the *oxygen-* and *hydrogen recorder*.

These recorders are based on the difference in thermal conductivity of gases. The analyser consists of a Wheatstone bridge, two legs of which are formed by identical platinum wire spirals. These spirals are electrically heated. One of these spirals is in case of the oxygen recorder surrounded by pure hydrogen, which is generated electrolytically and the other by hydrogen, which scrubs the sample. The principle of the hydrogen recorder is the same. Saturated air surrounds the reference spiral and air, that has bubbled through the sample the analyser spiral. The hydrogen recorder is very sensitive. Two parts of hydrogen in 10 billion parts of water give a scale deflection.

For modern high pressure boilers the sensivity of the oxygen recorder is not high enough as it is hardly possible to measure concentrations below 0.01 ml per liter.

It is necessary to check the zero and the scale of these instruments often. The meters are simple in principle but considerable attendance is required in order to assure their continuous accuracy.

The recording hydrogen meter is used as a corrosion detector. As hydrogen is one of the products of the reaction of water with iron, the amount of hydrogen evolved may be taken as a measure of the rate of corrosion. Hydrogen may however be evolved in the economiser and boiler without any reaction involving the metal of the boiler. Ferrous hydroxide may react to form magnetic oxide and hydrogen. Without any corrosion there are always some p.p.b. hydrogen in steam and feedwater.

SUMMARY

A review is given of the modern methods of water analysis with special attention to boiler water.

Colorimetric, potentiometric and conductometric methods, which come more and more in use are mentioned.

RÉSUMÉ

Les méthodes modernes appliquées à l'analyse de l'eau ont été décrites et les auteurs ont accordé une attention particulière à l'eau des chaudières. Ils font également mention des méthodes colorimétrique, potentiométrique et conductométrique, dont l'application devient de plus en plus fréquente.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Übersicht der modernen Methoden zur Wasseranalyse wird hier gegeben, wobei Kesselwasser besonders berücksichtigt wird.

Die kolorimetrische, potentiometrische und konduktiometrische Methoden, die mehr und mehr in Anwendung kommen, werden erwähnt.

Received March 15th, 1948

DISCUSSION

Dr J. **Hoekstra** (Eindhoven): As to the oxygen and hydrogen recorder:

1. Does the trace of hydrogen react with the air in the tube, or the trace of oxygen with the hydrogen, when they pass the heated Pt wire, and does the heat of reaction have any influence on the temperature of the wire?
2. Why is the recorder so much better for the detection of traces of H_2 than for traces of O_2?

Reply: There is no chemical reaction between air or oxygen and the hydrogen. The recorders are based on the difference in thermal conductivity between hydrogen and hydrogen with traces of oxygen and between air and air with traces of hydrogen. The change in thermal conductivity changes the temperature of the Pt wires. As the difference in thermal conductivity for air with traces of hydrogen is much greater than for hydrogen with traces of oxygen, the hydrogen recorder is more sensitive than the oxygen recorder.

Dr G. **Hallie** (Geleen): The accuracy and precision of the U.S. Navy method for the determination of oxygen is very striking. Can the author give us some more details of this method or give us the place where we can find them?

Reply: The accuracy and precision is obtained by correcting for oxidizing and reducing substances in the added reagents.

Two samples are taken. In one sample the reagents are added in the order manganous sulphate, alkaline potassium iodide; in the second sample the same quantities of reagents are added in a different order ($MnSO_4$, H_2SO_4, KI). By this blank it is possible to correct for the interfering substances. In order to correct for the oxygen dissolved in the added reagents it is possible to take a second blank, to which different quantities of the reagents are added. The end-point is determined by potentiometric titration, which is more accurate than the starch indicator.

SALT (Cl′) CONTENT MEASUREMENTS OF RIVER WATER BY MEANS OF A SELF-RECORDING CONDUCTIVITY METER

by

J. BIJKER

Waterworks, Rotterdam (Netherlands)

INTRODUCTION

The Rotterdam Waterworks is a surface-water installation. It draws its water from the New Maas river at a point to the east of the town of Rotterdam (see Fig. 1). The intake is relatively close to the sea in a part of the river where sea-water comes up with the tides. At ebb-tide the fresh water from the Lek and the Noord rivers is carried down towards the sea, flowing back with the high-tide

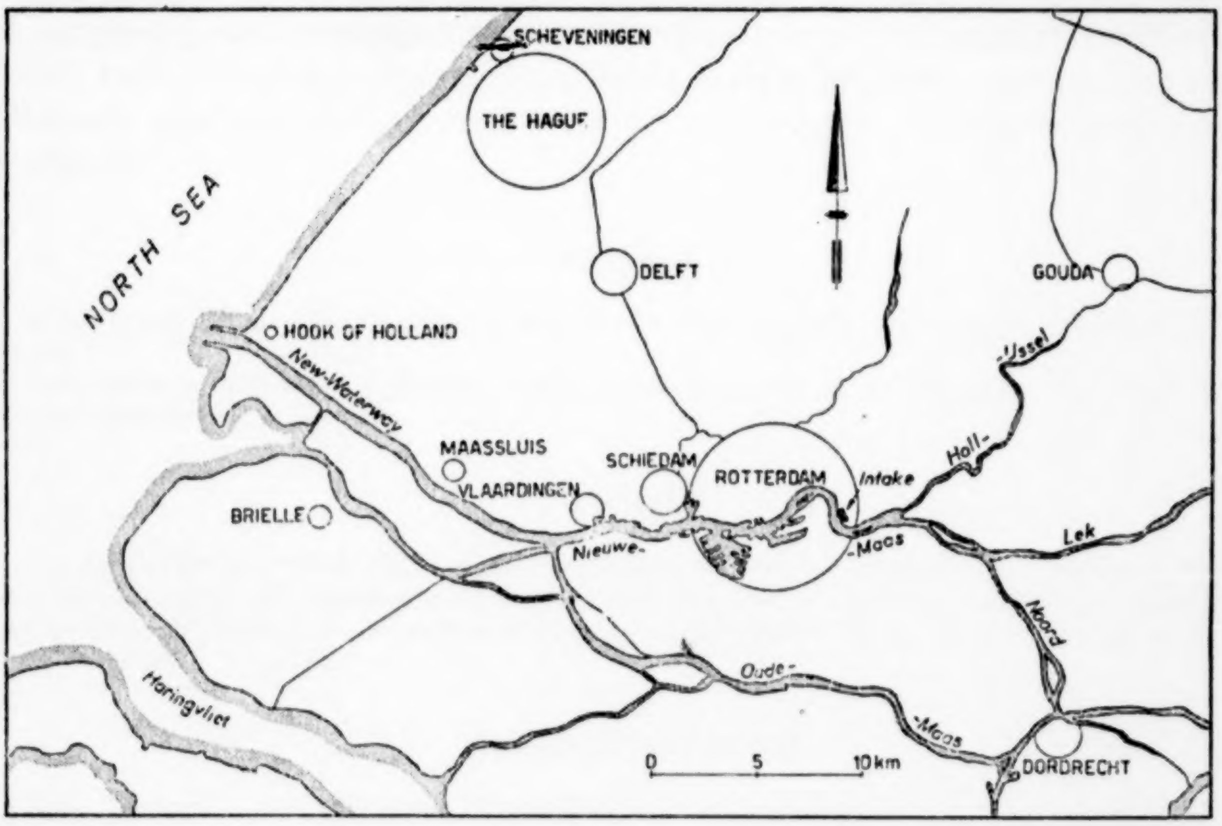

SCHEVENINGEN
THE HAGUE
NORTH SEA
DELFT
GOUDA
HOOK OF HOLLAND
New-Waterway
-IJssel
Holl-
MAASSLUIS
SCHIEDAM
ROTTERDAM
Intake
VLAARDINGEN
BRIELLE
Nieuwe-
-Maas
Lek
Noord
Haringvliet
Oude-
-Maas
0
5
10 km
DORDRECHT

Fig. 1

to a point a few kilometers below the point from where it started. This flux and reflux of the water moves westward until a point is reached where the floodstream brings salt water from the sea into the New Waterway. The farthest point reached by the salt or briny water in the New Waterway, the salt limit, varies with the direction and force of the wind, the discharge of the river and other climatological factors. With normal discharge of the river Rhine and normal weather conditions in recent years this point has been near the entrance to the Waalhaven between Schiedam and Rotterdam. This salt limit used to be much farther westward, but in the course of time it has rapidly changed eastward owing to a number of factors such as the deepening of the New Waterway, excavations for more harbours, lowering of the bottom, etc.

Although under normal conditions the salt limit is still about 7 km distant from the intake, at storm flood or with a low discharge of the river it is apt to move up farther to the east, to beyond the water catchment, with the risk of briny water entering the waterworks. The present situation is such as to make it impossible to take in sufficient fresh water from the river the whole year round and the whole day long.

There are two large reservoirs serving at the same time as setting basins, into which at every tide half a day's water supply can be pumped up at times when the river water is of the best quality.

It is therefore of great importance to know the movement of the salt limit in the New Maas, to be able to determine the most favourable time for pumping in. It was for this reason that in 1935 the first self-recording conductivity meter was purchased for determining the salt content in the river.

Relation between conductivity and salt content of the water

Chemically pure water is a poor conductor of electricity, since the current is carried as it were by ions. Salts, acids, and bases when dissolved in water split up into ions and consequently even the smallest traces of these substances manifest themselves in an increase of the conductivity of the water. The more molecules dissolved, the more ions there are in number and the greater the conductivity, so that a certain relation exists between the concentration and the conductivity of a solution.

River water and also sea water contains a number of substances mixed or dissolved in it. In the river water these substances may vary considerably in concentration both as a whole and relative one to the other. For this reason the relation between the Cl' content and conductivity can only be determined empirically and approximately.

The relation between these two quantities for the water of the New Maas, represented in Fig. 2, is therefore to be taken as an average of the values found by titration of the Cl' and measurement of the conductivity of a series of samples.

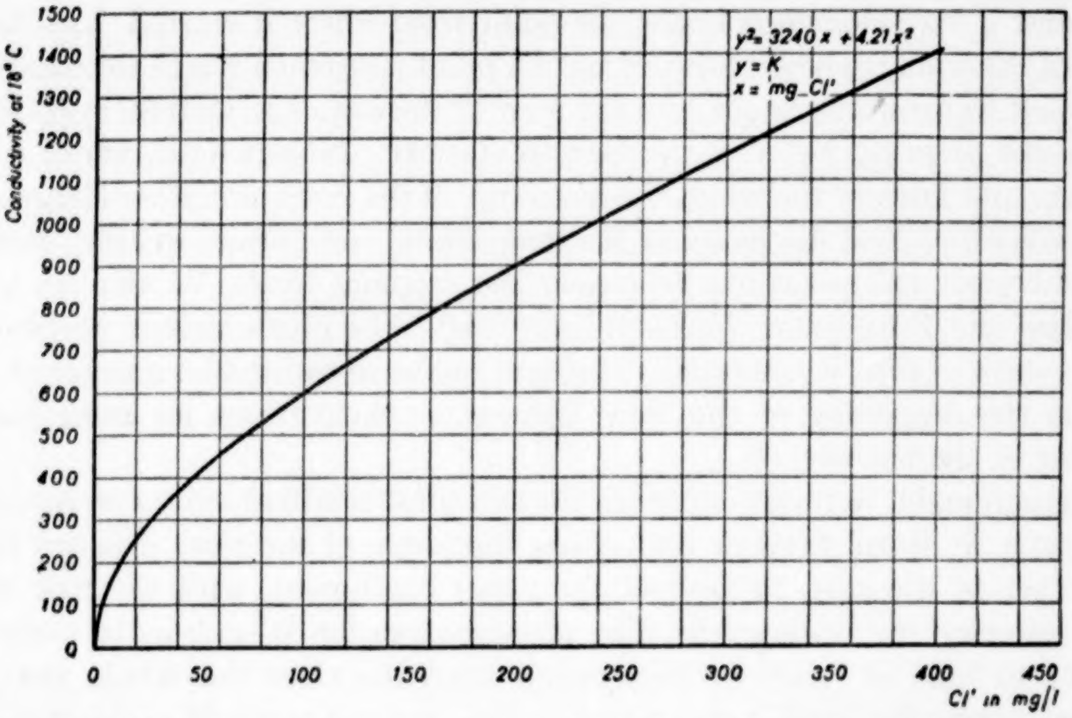
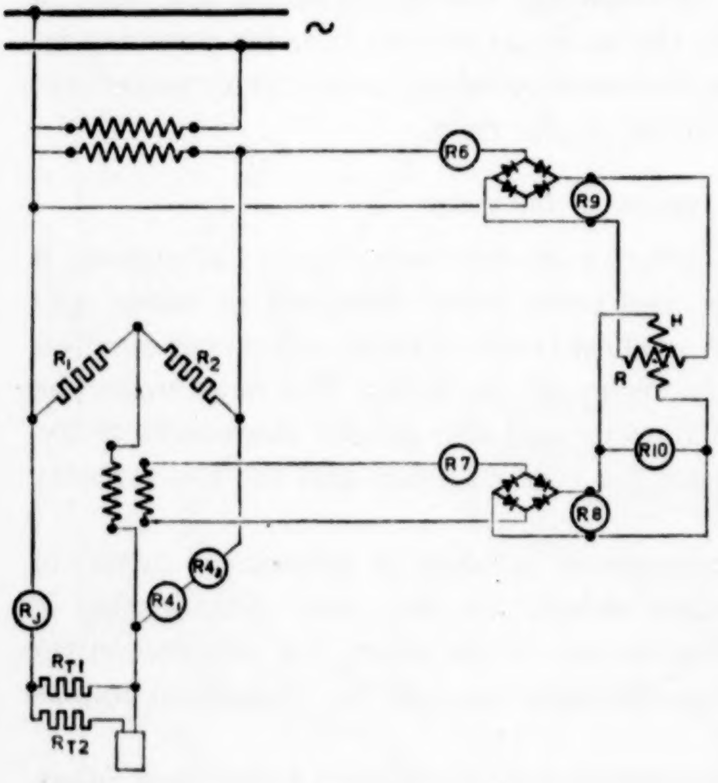


Fig. 2. Relation between Cl' content and conductivity of the water of the New Maas

The conductivity meter

The conductivity meter used by the Rotterdam Waterworks was designed and constructed by Siemens and Halske of Berlin in cooperation with the waterworks engineers.

Fig. 3 is a diagram of the circuit wiring. Conductivity is measured with this apparatus in the same way as the conductivity of a solution is measured in the laboratory with the aid of a Wheatstone bridge, except that no variable resistor is used and a galvanometer for recording the compensating current is placed in the branch, which otherwise carries no current. Alternating current is used to avoid polarisation of the electrodes. The current required is supplied by an insulating transformer connected to the a.c. mains. Recording is done by means of a cross-coil galvanometer which compensates voltage fluctuations almost completely.



WIRING-DIAGRAM

Fig. 3

Since the conductivity of an electrolyte increases by about 2–2.5 % for each degree of rise in temperature, corrections have to be made for the influence of the temperature on the measurement.

This is done by means of two thermo-resistors RT_1 and RT_2, one of which is connected in series and the other in parallel with the immersion cell. By a judicious choice of the value of these resistors a sufficiently accurate compensation can be obtained for the temperature fluctuations normally occurring. The resistor R_j in the line leading to the immersion cell and temperature compensator serves for correcting the resistance in this branch of the Wheatstone bridge.

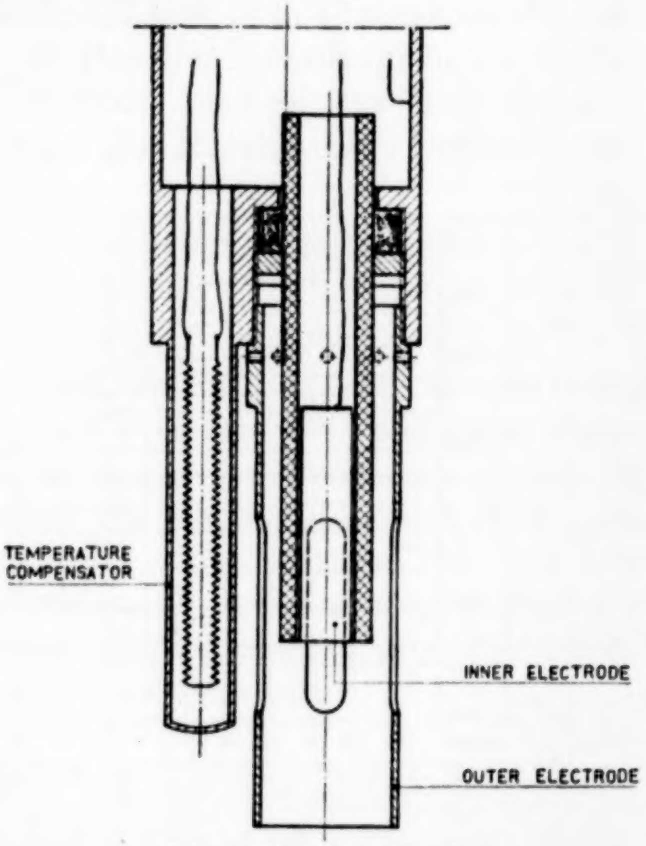


Fig. 4. Immersion cell

The immersion cell, the construction of which is shown in Fig. 4, consists of two stainless steel electrodes. The outer electrode is a metal cage which can be unscrewed. The inner electrode consists of a stainless steel plate on an ebonite rod to make the electrical connection watertight.

The object of making the outer electrode detachable is to make it easy to clean the cell from time to time, this being necessary because when immersed in the river it is soon apt to become contaminated by incrustation. To facilitate cleaning the cell with temperature compensator, mounted together on a long metal rod, is affixed to a watertight junction-box containing the terminals for connecting up to a flexible rubber cable. This box has two eyelets to guide it. The apparatus is set up on a pile of a bridge near the point of intake as well as possible in the stream of the river. This pile has two strong iron guiding rods along which the junction box with the immersion cell and temperature compensator can be lowered by a chain to about 5 meters below the low-water level of the river. The whole is of a strong construction to withstand the forces to which it is subjected when there is ice-flow in the river. The recording apparatus comprises the cross-coil galvanometer with drop-bar writer, an electric clockwork for feeding the strip of paper, rectifiers for rectifying the measuring current for the galvanometer, resistors, etc.

This conductivity meter has a practically logarithmic scale division ensuring a percentually equal measuring accuracy throughout the whole of the measuring range, which is 300–3000 micro reciprocal ohms at 18° C; the feeding speed of the paper strip is 1 cm/h.

The recording apparatus requires very little maintenance; only the writing mechanism needs some attention and testing. The cell needs more attention, for it very soon gets contaminated in the river water and this leads to inaccuracies in the recording so that it has to be cleaned regularly. Contamination of the electrodes is presumably caused by fungi. It is being considered to use silver-plated electrodes to counteract the growth of micro-organisms.

The importance for the waterworks of the recording of the salt content of the river

The conductivity meter described here has helped a great deal to get to know the salt movement and to trace the causes of the salting of the lower rivers, factors which are of importance not only for the Rotterdam Waterworks but for the country itself with its many estuaries and all the polders immediately behind the coastline, which have to rely upon water running in from the big rivers. It would carry us too far to go into this subject deeper in this article. We can only take an example to give an idea of the importance of this recording for the Rotterdam Waterworks and what can be deduced from the graphs.

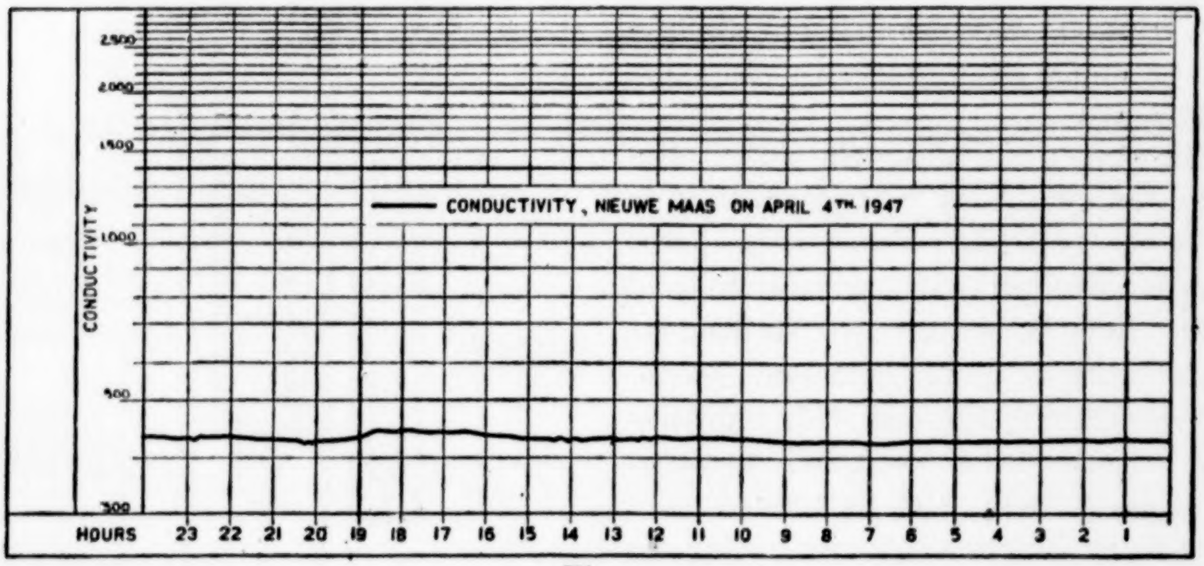


Fig. 5

Fig. 5 is a specimen of a recording strip obtained with normal river discharge and under normal climatological conditions. It gives a straight line for the conductivity and indicates the Cl′ content of the upper water.

Fig. 6 gives a different picture. There are two very pronounced peaks indicating that with N.W.wind briny water has flowed past the water catchment. The salt curve lags behind the tide line, which can be accounted for by the lag between the current and the water level. The horizontal part of the salt curve denotes the period of fresh water. The sharp and jagged slopes point to the comparatively bad mixing of the fresh and salt water. The curve shows further double peaks, a high one followed by a less high one. The first one is due to the dammed briny water in the river itself, whilst the second one is due to that in the Hollandse IJssel (see Fig. 1), a dead branch of the river without discharge, where the lag is naturally greater than that of the river proper.

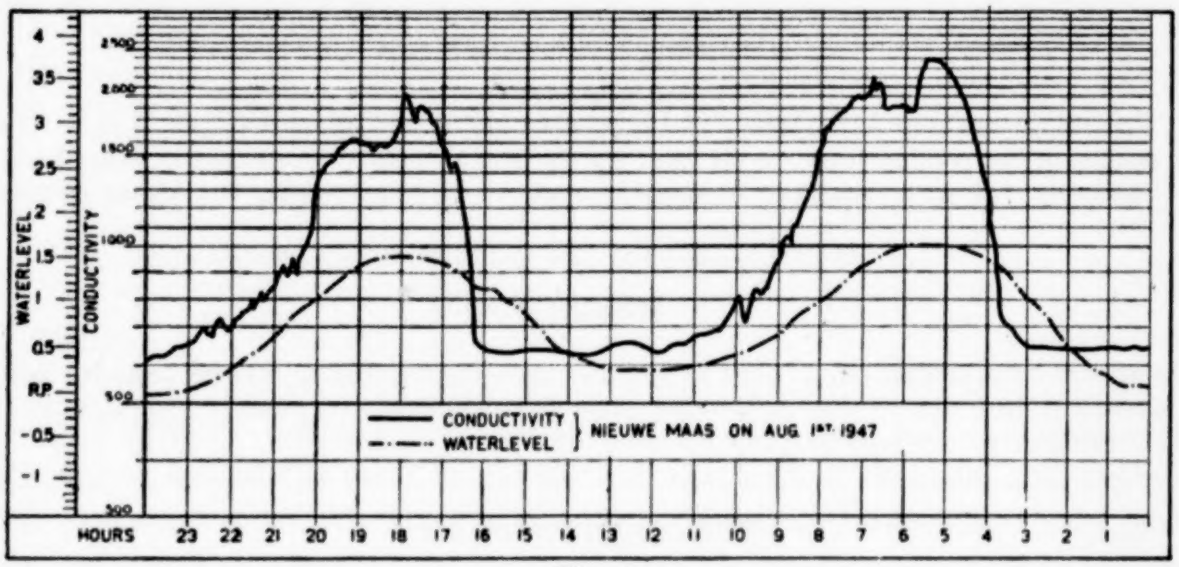


Fig. 6

Fig. 7 gives an example of the salting of the river when various adverse factors, such as small river discharge and strong wind from the N.W., contribute towards penetration of the salt water from the sea far inland. Here salt peaks are very high and extend beyond the range of the meter; the minima likewise in consequence of the high Cl′ content of the river with small water discharge. The fresh water period is very short and the transitions rapid, so that the duration of intake for the waterworks is very limited. The water can only be pumped in during suitable periods as shown by the recordings of the conductivity meter.

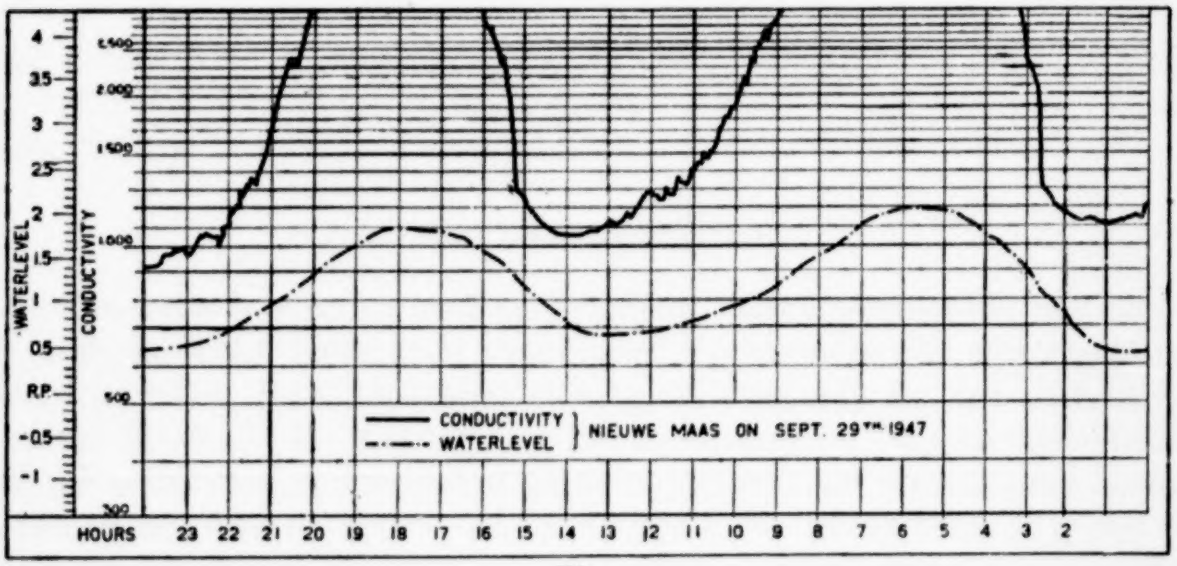


Fig. 7

The foregoing brief account serves to show the inestimable value of a self-recording conductivity meter for the Rotterdam Waterworks, without which it would hardly be possible with the present water catchment to take in exclusively fresh water from the river under all circumstances.

SUMMARY

A self-recording conductivity meter used by the Rotterdam Waterworks is described. The importance for the waterworks of this instrument for the controlling the water catchment is shown.

RÉSUMÉ

Un appareil auto-enregistreur pour la mesure de la conductibilité, utilisé dans les Services des Eaux à Rotterdam est décrit. L'importance de cet instrument pour les Services des Eaux dans le contrôle du captage de l'eau est démontrée.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein selbstregistrierender Leitfähigkeitsmesser, der vom Rotterdammer Wasserwerk benutzt wird, wird beschrieben. Die Bedeutung dieses Instruments für das Wasserwerk bei der Kontrolle der Wasserausbeute wird gezeigt.

Received March 15th, 1948

DISCUSSION

Mr F. VAN HAAREN (Heemstede): Is it possible to detect, by means of the conductivity meter, the increase of sulphate-ion concentration in the river-water caused by effluents from industries, and to detect the increase of bicarbonate concentration after heavy rain?

Reply: The sensitivity is too low to detect these alterations.

SECTION 4

Optical measurements and physical methods of separation

CHROMATOGRAPHY: RECENT DEVELOPMENTS AND FUTURE POSSIBILITIES

by

TREVOR I. WILLIAMS, B.A., B.Sc., D.Phil.
London (England)

Although TSWETT devised chromatography more than forty years ago its development as one of the most versatile of all methods of chemical analysis has occurred to a great extent during the past fifteen years and especially during and since the last war. From its original application for the speedy separation of natural pigments — an application which alone would make the method of great importance — its use has extended to the separation of a wide variety of substances coloured and colourless, organic and inorganic, and to the investigation of many chemical problems. Among the many important classes of substances which may be separated chromatographically from the mixtures in which they are commonly found may be mentioned antibiotics, carotenoids, vitamins, amino-acids, peptides, simple and complex cations and anions, dyes, and polycylic hydrocarbons.

So much original work in chromatography has been published during the last few years that in the time at my disposal I can discuss only the developments which seem to me the most important and fruitful and to leave more detailed discussion to later speakers. These major developments come under three main headings — partition chromatography, the chromatography of inorganic substances, and the theory of the chromatographic process — and I propose to deal with each of these in turn.

PARTITION CHROMATOGRAPHY

One of the most interesting and important of recent advances in chromatography, and one which holds great promise for the future, is the very ingenious method of partition chromatography developed, primarily for the analysis of amino-acids, by A. J. P. MARTIN and his co-workers[1, 2]. In this method the basis of the separation is differential partition between an organic solvent and water, the water being carried by an inert substance such as silica or paper. If necessary the water can be replaced by a buffer solution, thus permitting the partition to be effected at any desired p_H. The method is highly selective, since solvents may be chosen which associate with particular groupings in the solute.

Although partition chromatography differs fundamentally from Tswett's original method, in that separation does not depend upon adsorption, the techniques are in general very similar; the silica gel, shredded paper, potato starch, or other water carrier is packed into a vertical tube in the usual way and percolated with the solution to be analysed. Various substances can be incorporated with the silica gel to indicate the position of the various bands. For acetylated amino-acids, for example, indicators such as methyl orange may be used[3]. There has, however, been one very fruitful development in which quite a different technique is used. I refer, of course, to the method of paper chromatography[2, 4].

In the simple form of paper chromatography strips of filter paper are used to carry the aqueous phase and chromatograms are formed on these analogous to those formed when a tube is used. A drop of the solution to be analysed is placed near the top of a strip of filter paper which is then hung from a glass trough containing the mobile solvent saturated with water, in an atmosphere saturated with water and solvent. The mobile solvent, such as benzyl alcohol, siphons over and down the strip and after anything between 4 and 48 hours the strip is dried, and then sprayed with a reagent, such as ninhydrin in the case of amino-acids which reveals the position of the various components of the chromatogram.

Martin and his co-workers have extended their method of partition chromatography on a strip of paper to partition upon a rectangular piece of paper, a most elegant and ingenious variation which permits the qualitative analysis of all the amino-acids in a protein sample weighing only a few milligrams. In forming these two-dimensional chromatograms a drop of protein hydrolysate is placed near the corner of the sheet of paper. This is hung from one side and the chromatogram is developed with a solvent such as collidine. This results in the formation of a linear chromatogram parallel to and very near one edge of the square of paper. The paper is then dried, turned through 90° relative to its former position, and the chromatogram is further developed with a different solvent, such as phenol. Finally the paper is again dried, sprayed with ninhydrin, and heated to reveal the position of the various amino-acids. The final result is therefore to spread the various constituents of the mixture over the whole sheet of paper instead of confining them to the original strip.

The use of ninhydrin as the reagent for locating the amino-acids has the disadvantage that it may interfere with their estimation, though it is reported[5] that the resulting error can be made slight. It has, however, been pointed out, in relation to the chromatographic analysis of insulin, that the amino-acids can be located by examining the dried chromatogram in ultra-violet light, when amino-acids and peptides stand out as pale violet patches in the dark of the violet filter paper[61].

C. E. Dent[10] and others have described the use of radio-active isotopes as a means of locating the various components of a partition chromatogram. In an investigation of thyroid metabolism rats were given intravenous doses of 250 microcuries of I^{131}, which has a half-life of about 8 days. After 24–48 hours the rats were killed, their thyroids hydrolysed, and portions of the hydrolysate subjected to two-dimensional paper chromatography, using phenol and collidine as solvents The resulting chromatogram was placed in close contact with a piece of X-ray film for a week. On developing the film the location of substances containing radio-iodine was revealed. This technique is obviously capable of very wide application, especially as radio-active isotopes are becoming increasingly available.

Partition chromatography has been adapted for quantitative work. WOIWOD, for example, located the position of amino-acids by means of a trial chromatogram, then repeated his experiment and cut out the piece of paper carrying the amino-acid to be estimated. This piece of paper was extracted with water and the acid was estimated with copper phosphate[5]. He reported recovery of glycine and valine in excess of 95% and stated that when this method is used the estimation is not seriously affected even if the amino-acids are first treated with ninhydrin to reveal their position. DENT[6] carried out a series of analyses of urine from patients suffering from amino-aciduria and estimated the quantities of the various amino-acids by comparison of the chromatograms with those obtained by the use of standard solutions of amino-acids. Besides amino-acids the chromatograms revealed several normal constituents of urine such as uric and hippuric acids, glucose, creatinine, and urea. It is an interesting light on the sensitivity of the method that the analyses were conducted by placing no more than 3 μl of urine on the corner of a piece of paper 5 inches square.

The great sensitivity of paper chromatography makes it an excellent method for the investigation of metabolic changes in small pieces of tissue. It has already been used to investigate the occurrence of free amino-acids in vegetable tissues[7]; in the potato, for example, no less than twenty-one free amino-acids have been unequivocally identified[8].

The separation of sugars by partition chromatography was first described by PARTRIDGE in 1946[9]. Other workers have developed the method and report that quantities of various sugars as low as 40 mg can be determined with an accuracy of ± 5%[11, 12]. It is possible to detect the position of the various sugars with ammoniacal silver nitrate or with certain phenolic reagents[13]. Organic acids, too, have recently been separated on paper[14], using as the mobile phase butanol saturated with aqueous acetic acid, the latter being added to suppress ionisation. The method as it stands at present is suitable only for non-volatile organic acids but within this limitation it has been very successful. Mixtures of 20 mg each of malic, citric, and tartaric acids, for example, were readily resolved in 18–40 hours.

Although the emphasis in amino-acid separation has been upon partition chromatography it should not be supposed that adsorption chromatography is not applicable to these substances. Thus LEDERER and his co-workers[15, 16] have devised a method for the primary separation of mixtures of amino-acids and simple peptides by adsorption on acid alumina or charcoal. The method of chromatography devised by TISELIUS[17] and his school of workers has also proved very fruitful, especially in the amino-acid field, although the apparatus used is more elaborate and costly than that required for other methods of chromatography. In this method the solution to be analysed is forced upwards through a column of adsorbent such as charcoal and the composition of the eluate is constantly analysed by measuring some change in its physical properties. Recently an apparatus for withdrawing samples of the eluate for spot analyses at regular intervals has been described[18]. The method of development by displacement with a very strongly adsorbed substance — a method of which TISELIUS has made considerable use — has been applied to the separation of mixtures of bases on cation-exchange resins[62].

INORGANIC CHROMATOGRAPHY

In the inorganic field chromatography has advanced very rapidly during the past two or three years. Papers very recently published have necessitated a complete revision of our ideas about the role of chromatography in the inorganic field and point to new paths of progress whose very existence was previously unsuspected.

Until recently researches in inorganic chromatography were much neglected. SCHWAB AND JOCKERS and their collaborators carried out a close investigation of the adsorption of ions on alumina. They deduced the normal order of adsorption of both cations and anions and described the use of various reagents, which formed coloured complexes, for locating the position of colourless ions. In cases where the simple ions do not differ sufficiently in adsorptive affinity for an effective separation, satisfactory results may be obtained by percolating through the column solutions containing complex ions, for example ammoniated or tartrated ions. In a number of instances chromatography proved a particularly effective and simple method of removing from reagents traces of impurity which are difficult to eliminate entirely by other means. Thus SCHWAB AND JOCKERS readily removed all traces of iron, lead, and copper from their reagents by means of chromatography. In more recent work, to which I shall refer later, chromatography has served both to detect and to remove impurities present in such small quantities as to be insusceptible of detection even by means of the spectroscope. FLOOD and his collaborators[19–25] also have carried out over a period of several years a great deal of inorganic chromatographic analysis, using strips of paper impregnated with alumina. They have confirmed and extended earlier work on the order of adsorption of anions and cations, investigated the interaction between ions, studied the dissociation of complex ions, and developed an elegant method for the microanalysis of inorganic substances.

Although alumina was the adsorbent used in most of the early work on inorganic substances other adsorbents have also been investigated. ERLENMEYER

AND DAHN ingeniously used 8-hydroxyquinoline as an adsorbent. By forming coloured complexes with many colourless ions this material served the dual purpose of separating the ions and revealing their position. Natural and artificial zeolites were also used in inorganic chromatography but only to a limited extent. Particularly interesting was the work of UREY AND TAYLOR, who attempted the separation of the isotopes of lithium, potassium, and nitrogen by passing the chlorides of lithium, potassium, and ammonia through extremely long zeolite columns. In some cases the columns were 100 feet in length. Although a detectable separation of the isotopes of all three elements was effected it was too slight for the method to attract much attention.

I referred a short while ago to recently published papers which must entirely change our views about inorganic chromatography and its possibilities. These papers, about a dozen in number, appeared in the November, 1947, issue of the *Journal of the American Chemical Society*. For the purposes of the Plutonium Project it was necessary to isolate the major fission species produced in pure form and in quantities sufficient for detailed physical, chemical, and biological investigations. This series of papers shows that chromatographic analysis, based upon synthetic organic ion-exchange adsorbents, proved extremely satisfactory for this purpose. In particular it enabled many of the metals of the rare earth series to be separated in such a state or purity and in such quantities as would have been deemed impossible only a few years ago. Chromatography has undoubtedly pushed wide open the door to a thorough investigation of the properties of the metals of the rare earth series.

Before discussing these new results brief reference should perhaps be made to the nature of the ion-exchange resins used in this work. When formaldehyde condenses with a phenol in the presence of a catalyst a reaction takes place in which the phenol molecules become linked by methylene bridges in the *ortho* or *para* positions. Cross-links are also formed, giving rise to a three dimensional polymer. ADAMS AND HOLMES in 1935 prepared polymers of this type by condensing polyhydric phenols with tannins. They found that the ionisable hydrogen atoms of these resins could be replaced by cations, as in natural and synthetic inorganic zeolites, but with the added advantage that the exchange could occur under acid conditions in which zeolites are unstable. Furthermore, by using amines in place of phenols, resins can be made in which anion exchange can occur. On the same basis other ion-exchange resins have been developed, containing various acidic groups such as phenolic, carboxylic, and sulphonic or basic groups such as $-NH_2$ and $>NH$. A wide range of these resins is now available commercially, *e.g.*, the Amberlite series, and are widely used for purposes other than chromatography. One of the most notable of these applications is in the total elimination of minerals from water. The equivalent of distilled water can be obtained simply by passing water first through a column of resin which replaces all the cations by hydrogen ions and then through a second resin which removes all acids.

SUSSMAN *et al.*[26] have used an ion-exchange resin for the chromatographic purification of chromium. The chromium was oxidised to chromate and the solution was passed through a cation-exchange resin. Pure chromic acid is contained in the effluent, impurities such as ferric iron or calcium being replaced by hydrion.

The chromatographic investigations relating to the Plutonium Project have been both theoretical and practical. G. E. BOYD[27, 28] and his collaborators derived equations for describing base-exchange reactions and from experimental measurements of the free energies of the various metal-zeolite complexes determined the order of adsorptive affinity of exchange adsorption of alkali metal cations on Amberlite IR-1, and reached the conclusion that the rate of adsorption is governed by two main processes. For solutions stronger than M/10 the rate is determined by the rate of diffusion of the cations in and through the particles of exchange resin. With very weak solutions, M/300 or less, the rate is governed by the rate of diffusion through a liquid film on the surface of the particle of exchange resin. As is to be expected, adsorption affinity increases with increasing ionic charge and it is also found that the size of the ion — that is to say the size of the hydrated ion and not the simple ion which is found in the ordinary crystal lattice — is a decisive factor. J. A. MARINSKY *et al.*[30] reported that the order of elution of rare earths from Amberlite IR-1 was in reverse order of atomic number and used the position of an unknown metal in the elution series as a means of identifying it. An analysis of the effluent from a deep bed of Amberlite IR-1 through which a solution of alkali metal salts was filtered showed general agreement between theory and observation[29]. Radio-active tracers were used to follow the course of the exchange. Anion exchange equilibria were investigated by R. KUNIN AND R. J. MYERS[31].

Applying their results to the practical separation of the yttrium group of rare earths, BOYD and his colleagues were able to report[32] separation of all the rare earths and the isolation, in milligram quantities, of lutecium, ytterbium, thulium, erbium, holmium, and yttrium. The selectivity of the method may be judged from the fact that a sample of erbium trioxide, in which spectroscopic examination had failed to show any trace of impurity, was found chromatographically to contain 10 p.p.m. of thulium. In this work the exchange resin used was Dowex-50, which for rare earth separations is reported to be much superior to those of the Amberlite series, although it has the disadvantage that equilibrium is attained rather slowly, so that the solutions must not be passed through the column very rapidly. The time required for the operation can, however, be greatly reduced if hot solutions are used. At 100° C, for example, rates as high as 2 ml/sq.cm/min were attained. The eluant used was, as is usual in this work, a solution containing an ion, such as citrate ion, capable of forming a complex with the ion bound by the exchange resin. In consequence of a mass-action effect, elution is promoted by reducing the effective concentration of the ions in the bulk of the solution. Adjustment of the p_H is important for the optimum results. For the yttrium earths a p_H of 3.2 was the most satisfactory, whereas for cerium earths a slightly higher p_H (3.4) was best[32].

E. R. TOMPKINS and his colleagues[33–36] also closely investigated the theory of chromatography and applied the method to the separation of fission-produced radio-isotopes and individual rare earths. Using Dowex-50 they separated praseodymium from cerium and cerium from lanthanum. A ternary mixture of salts of neodymium, praseodymium, and cerium was resolved into its components at a purity exceeding 99.9 %. They confirmed the superiority of Dowex-50 over the Amberlite series for this work and found that with this resin some separations could be effected even when no complexing-agent was present in the liquid used to develop the chromatogram.

The chromatographic separation of the rare earths was also effected by F. H. SPEDDING and his colleagues, who describe their results in a series of three papers[37–39]. The progress of analysis was followed by means of radioactive tracers. They showed that relatively large quantities of rare earths of spectroscopic purity can be obtained by a relatively few operations. Thus using a series of 24 columns of Amberlite IR-100, each 4 inches in diameter and 8 feet long, they obtained large quantities of compounds of neodymium, praseodymium, samarium, and other rare earths. A typical yield of neodymium oxide, for example, was 800 g of 99.9 % purity.

J. A. AYRES[40] has used Amberlites IR-100 and IR-4, for the purification of zirconium, the former exchanging cations and the latter anions. The separation depends on the fact that if zirconium and other metals are converted to nitrates and dissolved in water the zirconium nitrate forms a colloidal solution. As the zirconium is not charged it passes unaffected through the columns whereas the other cations are replaced by hydrion. Consequently the liquid which flows out of the bottom of the tube is an acid solution of pure zirconium nitrate. Zirconium of 99.4% purity can be obtained, from ore containing only 85% zirconium, in only two operations. The method is suitable for operation on an industrial scale.

THE THEORY OF CHROMATOGRAPHY

One of the major difficulties of chromatography in the past has been its empiricism. Largely by trial and error individual workers have found satisfactory solutions for their own problems but it has been difficult when publishing results to give directions which would enable the work to be reproduced in other laboratories without preliminary experiments. Methods for the standardisation of alumina by means of dyes were described by BROCKMANN AND SCHODDER[41] in 1941, and it is therefore now possible to define the activity of a sample of alumina on this Brockmann Scale. Standardisation in terms of three physical constants has also been recommended[42, 43]. The constants relate to the closeness of packing, the rate of flow of solvent through the column, and the rate of movement of the bands relative to the flow of solvent. No methods of standardisation appear to have been devised for other adsorbents, however. Substances such as calcium carbonate, magnesia, lime, and charcoal vary greatly in their adsorptive affinities and their chromatographic behaviour can be determined only by experiment. The development of methods of standardising all adsorbents, so that their chromatographic properties can be defined in published work, is a pressing need.

The characteristics of the commercially available ion-exchange resins appear to be fairly uniform and have been closely investigated in connection with the separation of the fission products encountered in the Plutonium Project. The characteristics of Dowex-50, for example, the active groups of which are sulphonic acid groups, have been described in detail by W. C. BAUMAN AND J. EICHORN[44]. In partition chromatography, where the solid phase, generally silica or paper, acts primarily as an inert carrier for one of the two liquid phases the variation between different preparations is not as great as in the case of adsorbents, though it may be considerable. MARTIN and his co-workers have described a method of preparing a standard form of silica gel from ordinary commercial water-glass[45].

The empiricism of chromatography has in the past been limited not only to the adsorptive properties of the materials used but also to the mechanics of the chromatographic process. This deficiency is now being made good. Several workers have undertaken theoretical studies of the process and although complete agreement has not been reached and the mathematical treatment demands assumptions which cannot be fully realized in practice, we now have at least a general idea of the factors which influence the separation of substances on columns. It may be remarked again that the urgency of the problems attached to the Plutonium Project gave a very useful stimulus to this theoretical work as well as to practical methods of chromatography.

An early investigation of the theory of chromatography was published by MARTIN AND SYNGE in 1941[1]. Although this was based on their partition method the argument can readily be extended to chromatography on a solid adsorbent. Like later workers they found it convenient to approach the problem by means of concepts used in the theory of distillation, a process with which chromatography has a good deal in common. The relationship obtained by MARTIN AND SYNGE is in good general agreement with observation. They were, for example, able to deduce from chromatographic experiments the partition coefficients of acetylproline and acetylphenylalanine and the results were in close agreement with the values obtained by other methods. The theory has been illustrated graphically.

S. W. MAYER AND E. R. TOMPKINS[36] developed the theory of chromatography with a notation similar to that of MARTIN AND SYNGE and extended the theory to cover the composition of the eluates as well as the distribution of substances on the column. Under conditions which permit the attainment of almost complete equilibrium on the column the curves derived from the theory agree well with those observed experimentally.

Theoretical studies by J. N. WILSON[46], J. WEISS[47], A. C. OFFORD[48], AND D. DE VAULT have recently been critically examined and extended in a number of papers by E. GLUECKAUF and collaborators[50–57], who has developed simple expressions for the volume of solvent and the amount of adsorbent required to effect the complete separation of two different solutes. He deduced that unless very weak solutions are used the concentrations of the solutes does not greatly affect the separation. Most of GLUECKAUF's calculations are based on the assumption that the adsorption follows the LANGMUIR isotherm which is the only simple isotherm which leads to differential equations which can be solved. He has shown, however, that unless very weak solutions are used the assumption of the LANGMUIR isotherm leads to very nearly correct results. It is, as he points out, a very fortunate chance that the only simple isotherm which can be justified theoretically leads to equations capable of solution.

If the adsorption follows a FREUNDLICH isotherm, as for example it appears to do in the case of inorganic solutes adsorbed on alumina, a graphical solution can be obtained for the chromatographic equations. The theory indicates that the different types of chromatogram formed may vary according to the physical properties of the substances being separated. An important difference from the chromatogram formed when the LANGMUIR isotherm is operative is that the rear band does not separate completely from the top of the column and there is no "empty space" between the bands.

It is evident that, although the various theories of chromatography which have been advanced have neither gained universal acceptance nor cover every condition encountered in practice, we are nearing a stage when the behaviour under various conditions of any known substance on a column of any given adsorbent can be predicted, at least approximately, from certain physical constants which could be tabulated, thus largely eliminating trial-and-error methods. For example, it should now be possible to give directions for a complete chromatographic analysis of any mixture of common cations, thus providing an alternative to the classical method of separation by group reagents. Certainly chromatography should be of great value in effecting certain of the more difficult group-separations, for example that of Group IV in the analytical tables. There must, however, be many instances where theory can be no more than a general guide to experiment. This, applies, of course, particularly in cases where chromatography is being used to isolate a substance previously unknown, or when a substance whose properties are known is mixed with impurities whose nature is not known. Chromatography has, for example, been widely used for the isolation of antibiotics from the highly complex mixtures in which they occur in nature. In such cases the physical properties of the antibiotic itself and of the majority of the impurities is at first entirely unknown and chromatography must necessarily be empirical. Measurement of the relevant physical constants of the main constituents of the mixture may, however, at a later stage suggest improvements in the chromatographic methods which will facilitate the isolation of the substances in larger quantities.

The use of chromatography as an analytical method in industrial laboratories calls for no special mention, inasmuch as the principles and methods are just the same of those which I have already been describing. It may be remarked, however, that in many industrial laboratories, as indeed in many academic laboratories, the immense versatility of the chromatographic method is still far from being fully realized. There are undoubtedly many routine analyses now being conducted by classical methods which could be more speedily conducted by means of chromatography. In this field a major difficulty is to induce industrial chemists to accept chromatography as a precise method of analysis — which it has become during recent years — and to apply existing knowledge to their own particular problems.

Whereas chromatography is not widely used as an industrial method of analysis primarily because full advantage is not being taken of existing knowledge and technique, it is not yet used to any extent industrially as a preparative method primarily because the problems of working on a large scale have not been very closely investigated.

The transition from working on a laboratory scale to working on a scale large enough to be of preparative importance in industry manifestly presents considerable difficulties, though there is no reason to believe that these are either insurmountable or would not amply repay the trouble and expense of overcoming them. Large columns of adsorbents have for some years past been used to a considerable extent in industry, but not as a rule for strictly chromatographic work. Their main purpose has been to remove strongly adsorbed impurities from solution, a process which might equally well, but less conveniently, be done by stirring the solution with a suitable quantity of the adsorbent and removing the latter by filtration. Water is softened by passing through towers packed with zeolite, pigments are removed from oil by filtration through large columns of l. c. earth, sugar is purified byfiltration through charcoal, nicotine is recovered by passing exhaust air from tobacco dryers through ion-exchange resins and so on but none of these processes can strictly be called chromatography, in that there is no continuous and relatively rapid replacement of one substance by another. Such processes have been more precisely described, by FINK, as adsorptive filtration.

There are, however, several examples in the literature of the use of very large columns for strictly chromatographic procedures. Thus UREY used a column a hundred feet long in his attempt to separate isotopes. In the original separation of vitamin K, from alfalfa, columns containing several hundred pounds of material were used[58]. The use of a 52-foot adsorption column for separating hydrocarbons has been described[59]. In the separation of the rare earths on ion-exchange adsorbents columns eight feet in length were used. It is therefore apparent that chromatography on a scale large enough to be of industrial importance is quite feasible. A method for the manufacture of pure zirconium by a chromatographic method has indeed already been described[40].

The difficulties in applying chromatographic methods to industry seem likely to be economic rather than practical. Various factors present themselves immediately. First there is the cost of adsorbent and solvent. The cost of the former may be prohibitive unless it can be cheaply and easily regenerated, and used almost indefinitely. In this latter respect ion-exchange absorbents appear to be particularly suitable. There are also practical difficulties of control. Those who have worked with large columns in the laboratory will be well aware of the difficulty of maintaining uniform flow so that the boundaries are clearly defined and of regular shape and no channels make their appearance. This difficulty will be much greater with columns of a size suitable for manufacturing processes, and it will be necessary to develop both adsorbents of very regular granularity and means of packing them uniformly in large columns. Speed of percolation is also an important economic factor. If a high rate of percolation is achieved, for example by using coarsely granular material or by forcing the liquid through under pressure, equilibrium may be attained only partially and the full value of the chromatographic method will be lost. On the other hand if the rate is too low an economic yield may be impossible. Some of the factors involved have been discussed by LEROSEN[41, 43].

An interesting adaptation of the chromatographic method for industrial use, based upon an English patent has recently been described[60]. In this piece of equipment, somewhat similar in principle to a device which I have described for the rapid testing of adsorbents, the solution percolates radially through a hollow cylinder of adsorbent. The cylinder is rotated at high speed so that the fluid is forced through the adsorbent by centrifugal force. For this reason the machine has been named a chromatofuge. The rotation has the additional advantage of promoting the uniform distribution of the adsorbent. The various fractions of the chromatogram can be separated either by collecting them successively as they flow from the outer edge of the cylinder or by removing the solid adsorbent carrying the different fractions in the same way as one treats a column of adsorbent in the laboratory.

Various practical applications of the chromatofuge have been described. 25 litres of oleic acid was separated from 60 litres of ricinoleic acid by chromatography on barium carbonate from ether solution. 25 litres of octane-2-ol was separated from 18 litres of methyl-hexyl-ketone. Castor oil, diluted with ether to reduce its viscosity, was freed from ricinoleic acid, dihydroxystearic acid, and other impurities at the rate of 350 litres per hour.

I personally am firmly convinced that chromatography has industrial possibilities as great as those which it has already showed in the laboratory. Although the principles are now firmly established the practical methods of application,

References p. 646.

which must necessarily be governed so much by considerations of economy and expedience, remain to be worked out and I doubt whether at this stage it is possible to predict what form industrial chromatography will take. It may be that simple columns, possibly built up in sections to facilitate removal of the various bands, will prove the post general solution. Alternatively a form of radial chromatography, such as that utilized in the chromatofuge, may prove more satisfactory. Again, some form of divided column which permits mixing of the eluate after it has passed through each section may prove the most adaptable for general use. Which of these solutions, if any, will be accepted is a matter of opinion but now that the immense possibilities of chromatography are becoming generally recognized there can be no doubt that industry will eventually learn to apply it with profit to its own problems.

REFERENCES

[1] A. J. P. Martin and R. I. M. Synge, *Biochem. J.*, 35 (1941) 1358.
[2] A. J. P. Martin, *Endeavour*, 6 (1947) 21.
[3] H. F. Liddell and H. N. Rydon, *Biochem. J.*, 38 (1944) 68.
[4] R. Consden, A. H. Gordon, and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 38 (1944) 224.
[5] A. J. Woiwod, *Nature*, 161 (1948) 169.
[6] C. E. Dent, *Biochem. J.*, 41 (1947) 240.
[7] Lalour and R. Drew, *Nature*, 159 (1947) 307.
[8] C. E. Dent, W. Stepka, and F. C. Steward, *Nature*, 160 (1947) 682.
[9] S. M. Partridge, *Nature*, 158 (1946) 270.
[10] R. M. Fink, C. E. Dent, and K. Fink, *Nature*, 160 (1947) 801.
[11] A. E. Flood, E. L. Hirst, and J. K. N. Jones, *Nature*, 160 (1947) 86.
[12] J. R. Hawthorne, *Nature*, 160 (1947) 714.
[13] W. G. C. Forsyth, *Nature*.
[14] J. W. H. Lugg and B. T. Overell, *Nature*, 160 (1947) 87.
[15] E. Lederer and M. Jutisz, *Med. et Biol.*, 5 (1947) 231.
[16] M. Jutisz and E. Lederer, *Nature*, 159 (1947) 445.
[17] *Advances in Colloid Science*, 1 (1942) 81.
[18] B. Drake, *Nature*, 160 (1947) 602.
[19] H. Flood, Saertrykk av *Tids. Kjemi Bergvesen* (1937) Nv. 10.
[20] H. Flood, *Ibid.*, Nv. 7 (1940).
[21] H. Flood and A. Smedsaas, Saertrykk av *Tids. Kjemi, Bergvesen Met.*, (1941) Nv. 9.
[22] H. Flood and A. Smedsaas, *Ibid*, (1942) Nv. 1.
[23] H. Flood and E. Risberg, *Ibid*, (1942) Nv. 2.
[24] H. Flood and A. Smedsaas, *Ibid*, (1942) Nv. 4.
[25] H. Flood, *Ibid* (1943) Nv. 2.
[26] Sussman, Nachod, and Wood, *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 618.
[27] G. E. Boyd, J. Schubert, and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2818.
[28] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers, *Ibid*, 2836.
[29] G. E. Boyd, L. S. Myers, and A. W. Adamson, *Ibid*, 2849.
[30] J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, and C. D. Coryell, *Ibid*, 2781.
[31] R. Kunin and R. J. Myers, *Ibid*, 2874.
[32] B. H. Ketelle and G. E. Boyd, *Ibid*, 2800.
[33] E. R. Tompkins, J. X. Khym, and W. E. Cohn, *Ibid*, 2769.
[34] D. H. Harris and E. R. Tompkins, *Ibid*, 2792.
[35] E. R. Tompkins and S. W. Mayer, *Ibid*, 2859.
[36] S. W. Mayer and E. R. Tompkins, *Ibid*, 2666.
[37] F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, and N. R. Sleight, *Ibid*, 2777.

[38] F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Butler, and P. Figard, *Ibid*, 2786.
[39] F. H. Spedding, E. I. Fulmer, T. A. Butler, E. M. Gladrow, M. Gobush, P. E. Porter, J. E. Powell, and J. M. Wright, *Ibid*, 2812.
[40] J. A. Ayres, *Ibid*, 2879.
[41] H. Brockmann and H. Schodder, *Ber.*, 74 (1941) 73.
[42] A. L. Lerosen, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1905.
[43] A. L. Lerosen, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 189.
[44] W. C. Bauman and J. Eichorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2830.
[45] A. H. Gordon, A. J. P. Martin, and R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, 37 (1943) 79.
[46] J. N. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1583.
[47] J. Weiss, *J. Chem. Soc.* (1943) 297.
[48] A. C. Offord and J. Weiss, *Nature*, 155 (1945) 725.
[49] D. de Vault, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 532.
[50] E. Glueckauf, *Nature*, 156 (1945) 205.
[51] E. Glueckauf, *Ibid*, 156 (1945) 748.
[52] E. Glueckauf, *Proc. Roy. Soc. A.*, 186 (1946) 35.
[53] E. Glueckauf, *Nature*, 160 (1947) 301.
[54] E. Glueckauf, *J. Chem. Soc.* (1947) 1302.
[55] J. I. Coates and E. Glückauf, *Ibid*, 1308.
[56] E. Glueckauf and J. I. Coates, *Ibid*, 1315.
[57] E. Glueckauf, *Ibid*, 1321.
[58] S. B. Binkley, D. W. MacCorquodale, S. A. Thayer, and E. A. Doisy, *J. Biol. Chem.*, 130 (1939) 219.
[59] B. J. Mair, A. L. Gaboriault, and F. D. Rossin, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 1072.
[60] P. P. Hopf, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 938.
[61] D. M. P. Phillips, *Nature*, 161 (1948) 53.
[62] J. R. Bendall, S. M. Partridge, and R. G. Westall, *Nature*, 160 (1947) 374.

DISCUSSION

Prof. C. J. Van Nieuwenburg (Delft): What is the use of complicated mathematical treatment of chromatography when as a rule one does not know which absorption isotherm covers the case, if any? Once the isotherm has been determined experimentally, the graphic treatment is far more easy.

Reply: The mathematical treatment is of scientific importance mainly for the development of an adequate theory of chromatography, and to get a better insight in the processes taking place.

Dr J. J. Smittenberg (Amsterdam): In addition to the question by Prof. Van Nieuwenburg, I would like to draw your attention to an adsorption isotherm, proposed by A. M. Williams (*Proc. Roy. Soc. London*, 1919) of the form: $\log a/c = A - Ba$. Though the theoretical deduction of this isotherm is not very convincing, it is able to represent most experimental isotherms at least as well as the Freundlich formula, and yet it has the advantage of the Langmuir formula that at very low concentration a/c is constant. I wonder whherer anyone has ever tried to develop a mathematical treatment of the chromatographic process on the basis of this isotherm.

Reply: I am very interested in the formula of my namesake and will study its applicability.

Dr. W. M. Smit (Amsterdam): In chromatography at least two substances—the solvent and the solute—are passing through the column at the same time. Both will be adsorbed, which fact implies a further complication of the theoretical treatment. Contrary to the general assumption the interstitial volume of an adsorption column is not constant. The equations derived in literature need some correction to account for this fact.

Dr **Williams** with reference to this comment asks: Can an estimate be made of the influence of the solvent on the interstitial volume?

Dr **Smit** in reply remarks: When benzene is used as a solvent, the interstitial volume of a silicagel column may be reduced with to 25% of its original value when the column is dry. This can be derived from the transport factors given in Table I of my paper. Other solvents give different figures, as is to be seen in the same table.

Dr J. J. **Smittenberg**: The word "chromatography" is commonly used for the complex of phenomena studied, though in many cases no colour is present at all. Would it not be preferable to use the term "adsorptive percolation" for the classical process, and to introduce the term "extractive percolation" for the so-called partition chromatography?

Reply: No objection, except, that it is of importance to use a simple expression, covering the whole complex of phenomena. Sorption refers to both adsorption and absorption and is therefore of wider application. It is therefore convenient to refer to these processes collectively as chromatographic sorption analysis.

Dr W. M. **Smit** remarks: The two processes, adsorptive and extractive percolation, are essentially different, it might therefore be useful to indicate them by different names to avoid confusion.

Dr H. C. **Gerding** (Amsterdam): Would Dr **Williams** for historical reasons alone keep the word "chromatography"?

Reply: The term "chromatography" now used during 40 years is known by everyone, so that it might be advisable to stick to that expression.

LES MÉTHODES PAR ABSORPTION EN CHIMIE ANALYTIQUE

par

G. DUYCKAERTS

Université de Liège (Belgique)

L'identification des substances basée sur leur coloration propre ou sur celle produite par l'addition d'un réactif est, sans conteste, une des techniques les plus anciennes de la chimie analytique.

Si ces méthodes colorimétriques, grâce à leur simplicité et à leur sensibilité, ont toujours retenu l'attention des chimistes tant pour les problèmes d'identification de substances que pour le dosage de traces, il est à remarquer cependant que c'est au cours de ces vingt cinq dernières années que les progrès les plus importants ont été réalisés; la découverte de réactions plus sensibles et plus sélectives et la mise au point de méthodes et d'appareils de mesure nouveaux et précis, ont eu pour effet d'étendre de façon considérable le champ d'application de la colorimétrie.

De plus, durant ces dernières années, on a pu assister à un développement non moins important du domaine spectral utilisé pour l'absorption; alors que la colorimétrie proprement dite est basée sur l'analyse de la lumière visible qui n'a pas été absorbée, l'on a songé tout naturellement à étendre la méthode au domaine des longueurs d'ondes invisibles et l'on peut constater que, à l'heure actuelle déjà, la méthode par absorption dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge est non seulement utilisée couramment dans les laboratoires universitaires mais qu'elle a trouvé des applications importantes dans un grand nombre de problèmes industriels.

Devant cette situation, il nous a paru intéressant de consacrer cet exposé à un examen très général et nécessairement fort succint de l'état actuel des méthodes d'analyse par absorption.

Avant de montrer la place que ces méthodes occupent actuellement dans le domaine de l'analyse élémentaire et moléculaire, je crois utile de rappeler très brièvement l'interprétation de ces phénomènes d'absorption.

Les atomes, ions, radicaux ou molécules qui absorbent les radiations électromagnétiques de certaines fréquences constituent des "transformateurs d'énergie"; ces radiations sont transformées en énergie interne au profit des particules absorbantes.

Bibliographie 663.

Lorsqu'il s'agit d'une substance gazeuse monoatomique, comme la vapeur de mercure, le photon h ν absorbé est transformé intégralement en énergie électronique et comme cette dernière ne peut croître que par bonds entre les différents niveaux quantiques permis, son spectre d'absorption est constitué par une série de *raies d'absorption*; les différences d'énergie entre niveaux électroniques sont telles que l'absorption qui y correspond se situe dans le visible et dans l'ultraviolet.

Lorsqu'il s'agit d'une molécule, l'excitation électronique provoquée par le photon sera également accompagnée d'un changement des énergies de vibration et de rotation si bien que pour une molécule simple prise sous l'état gazeux, il ne correspond plus, à un saut électronique donné, une seule raie comme pour les gaz monoatomiques, mais plutôt un système de bandes d'absorption; chacune de ces bandes est constituée par un grand nombre de raies très rapprochées qui correspondent aux différentes transitions permises entre niveaux de rotation, pour une excitation électronique et vibrationnelle donnée.

Lorsque l'édifice moléculaire devient assez compliqué ou encore lorsque la substance est étudiée à l'état condensé ou en solution, les interactions intra- et intermoléculaires élargissent les raies au point de faire disparaître la structure fine de rotation; les bandes deviennent diffuses, s'élargissent, empiètent souvent les unes sur les autres et n'apparaissent plus alors que sous forme de maxima, de points d'inflexion plus ou moins prononcés, ou même donnent naissance à une absorption continue.

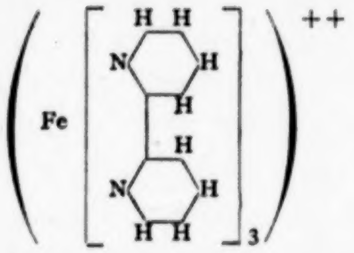
Lorsqu'on passe aux longueurs d'ondes plus grandes situées dans l'infrarouge, l'énergie du photon devient insuffisante pour produire une excitation électronique; il peut se tranformer en énergies de vibration et de rotation si le mouvement oscillatoire est accompagné d'un changement de moment électrique; les bandes d'absorption dans l'infrarouge (1 à 25 μ) sont des ***bandes de vibration-rotation***. Pour des substances simples à faible moment d'inertie et prises à l'état de vapeur, comme HCl, NH_3, H_2O, on peut observer avec un spectromètre à dispersion suffisante, la structure fine de rotation.

Cette structure fine s'estompe pour les molécules plus compliquées et les substances condensées ou en solution.

Si l'analyse de la structure fine de rotation des bandes s'est avérée d'une très grande utilité dans la résolution de problèmes de structure moléculaire ainsi que dans l'attribution des bandes de vibrations, nous n'aurons à nous occuper dans la suite de cet exposé que des fréquences de vibrations et c'est le domaine de l'infrarouge s'étendant de 1 à 25 μ où se trouvent les principales bandes de vibration-rotation des molécules qui est, comme nous le verrons plus loin, extrêmement précieux pour l'analyse moléculaire des substances organiques.

L'ANALYSE QUALITATIVE

Si la méthode d'identification des éléments par la coloration caractéristique de leur ion convenablement complexé, de même que celle d'identification des groupements fonctionnels de la chimie organique par des réactifs colorimétriques. est très ancienne et a toujours rendu d'énormes services, elle a pris, au cours de ces dernières années une importance croissante; les ressources immenses de la chimie organique ont permis de mettre en valeur un grand nombre de ces réactifs colorimétriques, doués la plupart d'une sensibilité remarquable et d'une sélectivité très grande; certaines réactions colorimétriques sont même spécifiques: il en est ainsi du α, α'-dipyridyle qui forme avec l'ion ferreux le complexe soluble coloré en rouge



Il en est de même pour le réactif de Griess utilisé pour la recherche des nitrites: l'acide nitreux réagit avec le mélange d'acide sulfanilique et d'α-naphtylamine pour donner un composé azoïque coloré en rouge.

La sélectivité très grande de beaucoup de ces réactions colorimétriques permet très souvent de faciliter considérablement le travail de l'analyse qualitative en réduisant dans une large mesure le nombre de séparations chimiques. Leur très grande sensibilité les rend également particulièrement utiles pour la recherche des traces de substances, problème qui s'est révélé d'une grande importance dans différents domaines de la science et de l'industrie comme en métallurgie, en biologie, en agriculture, etc.

Les travaux importants de la Commission Internationale des réactifs analytiques ainsi que plusieurs ouvrages récents se sont attachés à grouper, d'une part, les résultats des très nombreuses recherches colorimétriques et, d'autre part, à préciser leurs qualités tant au point de vue de leur sensibilité que de leur sélectivité; ces notions ne possèdent pas, en effet, un caractère absolu; leur valeur dépend de plusieurs facteurs tels que la nature et la quantité des autres ions dans la solution, la nature du milieu, etc.

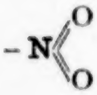
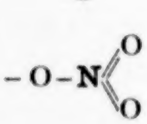
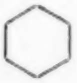
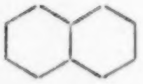
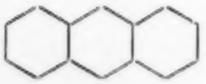
Si, dans le domaine de l'analyse organique, l'observation visuelle de la coloration produite par l'addition d'un réactif peut déjà souvent fournir des présomptions précieuses pour l'identification de la substance, il est possible, dans certains cas, d'accroître considérablement la valeur du test colorimétrique en déterminant, par spectrophotométrie, la courbe d'absorption; l'allure de cette dernière constitue souvent un critère plus certain que la simple coloration en lumière blanche.

Outre que l'emploi du spectrophotomètre rend l'identification dans le visible plus aisée et plus objective, il a surtout permis d'étendre dans une large mesure le domaine de l'absorption et l'on s'est vite rendu compte que les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et surtout dans l'infrarouge offraient, pour l'analyse moléculaire organique, des possibilités remarquables.

Un certain nombre de substances organiques donnent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet aisément accessible et étroitement liés à la structure des molécules. On a bientôt reconnu que l'absorption était due à l'existence dans la molécule de certains groupements d'atomes qu'on a appelé *chromophores*, le restant de la molécule ne jouant qu'un rôle secondaire. V. HENRI a montré, par exemple, que les cétones possèdent toutes une bande d'absorption d'allure analogue entre 2700 et 3000 Å due au groupe carbonyle; pour une série homologue, le maximum d'absorption se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'ondes et augmente d'intensité lorsque la masse moléculaire augmente. Cet effet secondaire dû au restant de la molécule devient sans doute extrêmement important et précieux pour l'analyse; c'est lui qui est responsable des différences existant entre les spectres d'absorption des trois isomères du xylène (voir Fig. 1) ou encore des isomères cis- et trans- du stilbène.

Dans le Tableau I figurent quelques groupes chromophores absorbant dans l'U.V. ainsi que leur domaine d'absorption:

TABLEAU I

Groupes	Domaine d'absorption
$>C = O$ (cétones aliphatiques)	2 800 Å
$-S-H$	2 270 Å
 $-N{\langle}^{O}_{O}$	3 000 Å
 $-O-N{\langle}^{O}_{O}$	2 700 Å
$>C = C<$	1 800 Å
	2 680–2 300 Å
	3 200–2 550 Å
	3 800–2 300 Å

Il est important de signaler que c'est à l'état gazeux ou de vapeur que les spectres sont les plus caractéristiques (Fig. 1, 2, 3); en solution, ces spectres peuvent être profondément modifiés suivant la nature du solvant.

Lorsqu'une molécule contient plusieurs groupes chromophores séparés par exemple par un carbone à simples liaisons, les deux groupes agissent individuelle-

Bibliographie p. 663.

ment et le spectre est la superposition de ceux des constituants; au contraire, lorsque les groupes sont conjugués dans la molécule (doubles liaisons conjuguées par exemple), les bandes d'absorption peuvent être considérablement modifiées et elles seront toujours déplacées vers les grandes longueurs d'ondes et exaltées du point de vue de leur intensité; ces effets augmentent d'ailleurs avec le nombre de groupements conjugués dans la molécule.

Le temps nous fait défaut pour examiner l'influence des autres radicaux non chromophores présents dans la molécule: cette étude a surtout été poussée très loin dans le domaine du visible pour les nombreux colorants de la chimie organique.

La sensibilité de la méthode par absorption dans l'ultraviolet est souvent très grande: des concentrations en benzène dans les hydrocarbures aliphatiques de l'ordre de 10^{-3} mole/litre de solvant ou encore des concentrations en anthracène de 10^{-4} mole/litre absorbent encore 90% de la lumière incidente, sous une épaisseur de 1 cm et au voisinage du maximum d'absorption. Il est par conséquent aisé de déceler des traces d'hydrocarbures aromatiques dans un solvant transparent à l'ultraviolet ou dans l'air. Il me paraît intéressant de rappeler ici que, du fait de leur grande toxicité, le dosage des aromatiques dans l'air est un problème d'une importance pratique considérable; on arrive par cette méthode à déceler directement dans l'air sans concentration préalable des quantités de benzène ou de toluène de 10 p.p.m. en volume.

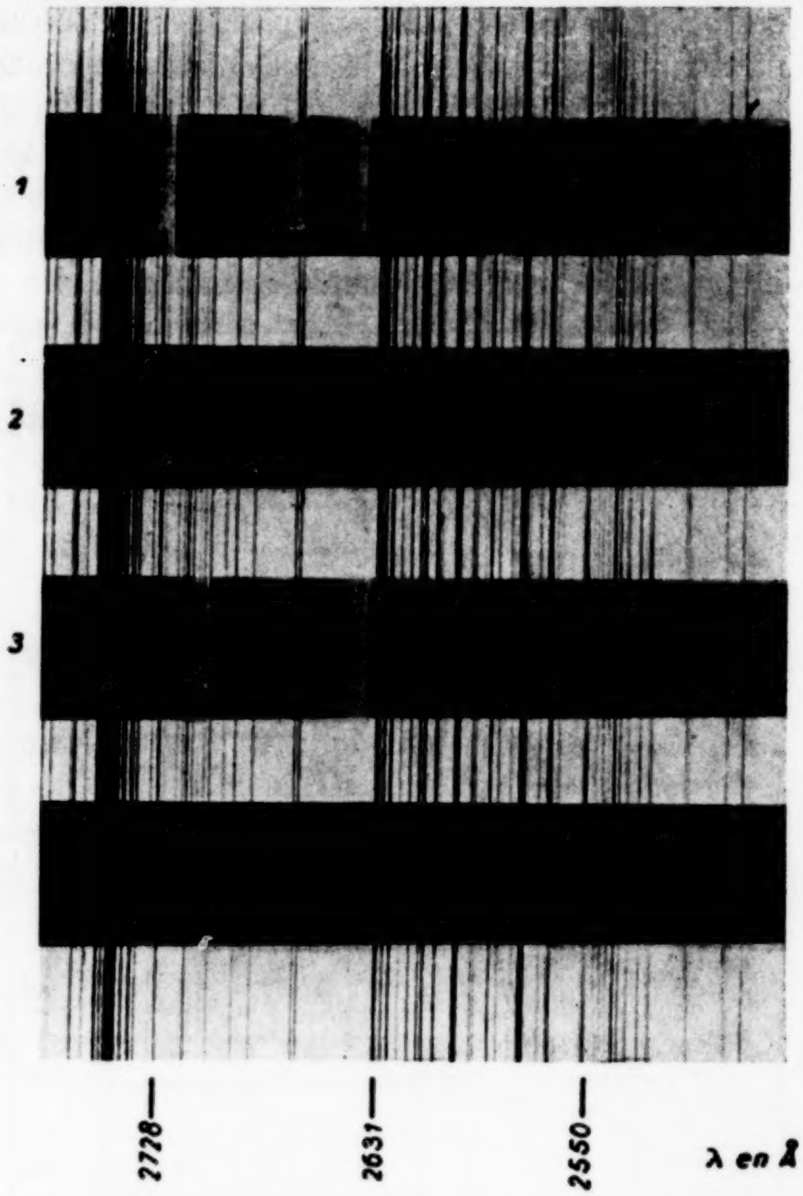


Fig. 1. Spectres d'absorption ultraviolets des Xylènes à l'état de vapeurs.

1. Para-xylène (2.53 mm Hg)
2. Meta-xylène (2.84 mm Hg)
3. Ortho-xylène (2.69 mm Hg)

} l = 200 mm

C'est dans le domaine de l'infrarouge allant de 1 à 25 μ que la méthode par absorption est à même de fournir les résultats les plus caractéristiques; nous avons vu que ces bandes d'absorption sont d'origine vibrationnelle; leurs fréquen-

Bibliographie p. 663.

ces optiques sont égales aux fréquences d'oscillation caractéristiques des modes normaux de vibration de la molécule ou encore à des harmoniques ou des combinaisons de ces dernières.

Ces fréquences d'oscillations dépendant non seulement de la nature des atomes mais encore et surtout des liaisons et de la structure géométrique de l'édifice moléculaire, il est aisé de comprendre que son spectre infrarouge fournisse une image aussi caractéristique de la molécule.

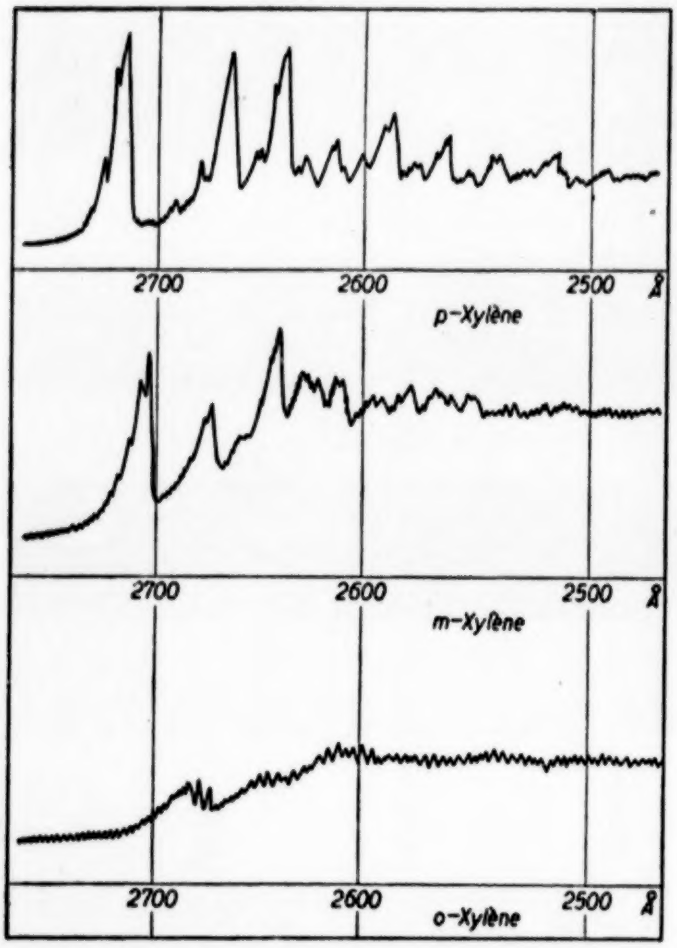


Fig. 2. Enregistrement microphotographique des spectres d'absorption des trois xylènes à l'état de vapeur.

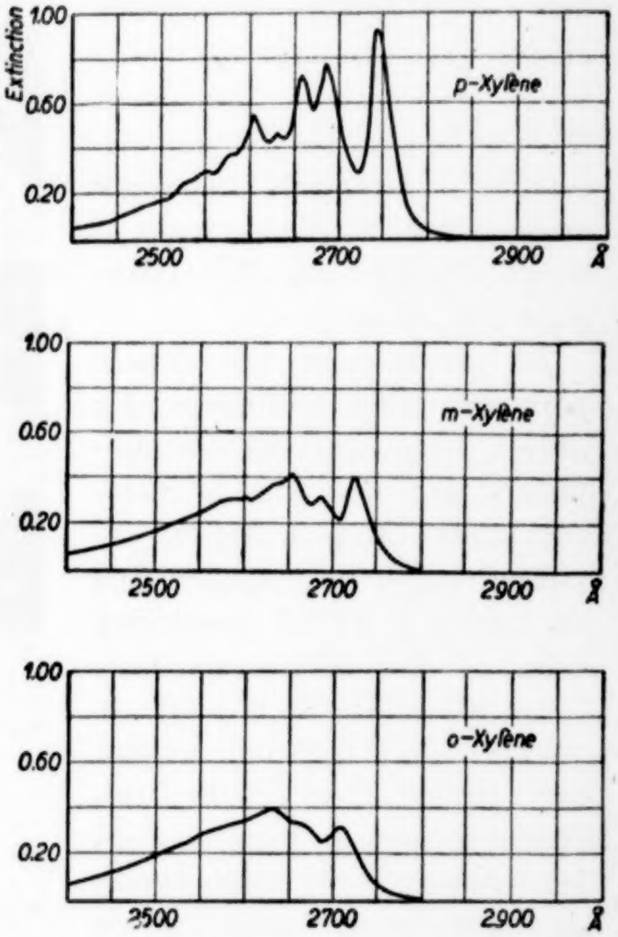


Fig. 3. Spectres d'absorption ultraviolets des trois xylènes en solution dans l'isooctane. Epaisseur: 1.00 cm; concentration: 0.160 g/l

Ainsi les isomères comme le butane et l'isobutane, des isomères cis-trans, les cinq stéréoisomères de l'hexachlorocyclohexane ou encore les trois xylènes (Fig. 4) possèdent des spectres suffisamment différents pour pouvoir les distinguer aisément les uns des autres.

De plus, toutes les substances, quels que soient leur état d'agrégation et la complexité de leurs molécules (caoutchouc, protéines, etc.) fournissent des spectres d'absorption nettement caractéristiques dans l'infrarouge; l'ultraviolet, au con, traire, ne peut s'appliquer qu'à un nombre relativement restreint de substances-soit parce que l'absorption de nature électronique se situe dans le domaine des

Bibliographie p. 663.

petites longueurs d'ondes difficilement accessibles (absorption par l'air au delà de 2000 Å), soit parce que la substance est démolie photochimiquement, soit enfin parce que les molécules sont trop compliquées et qu'alors l'absorption devient plus ou moins continue.

On voit ainsi que les spectres infrarouges des substances constituent pour le chimiste une donnée des plus précieuses pour contrôler le résultat d'une synthèse ou d'un fractionnement, suivre une purification par distillation ou par cristallisation, contrôler une fabrication pouvant donner lieu à la formation d'autres isomères (hexachlorocyclohexane), suivre un processus chimique de polymérisation, etc.

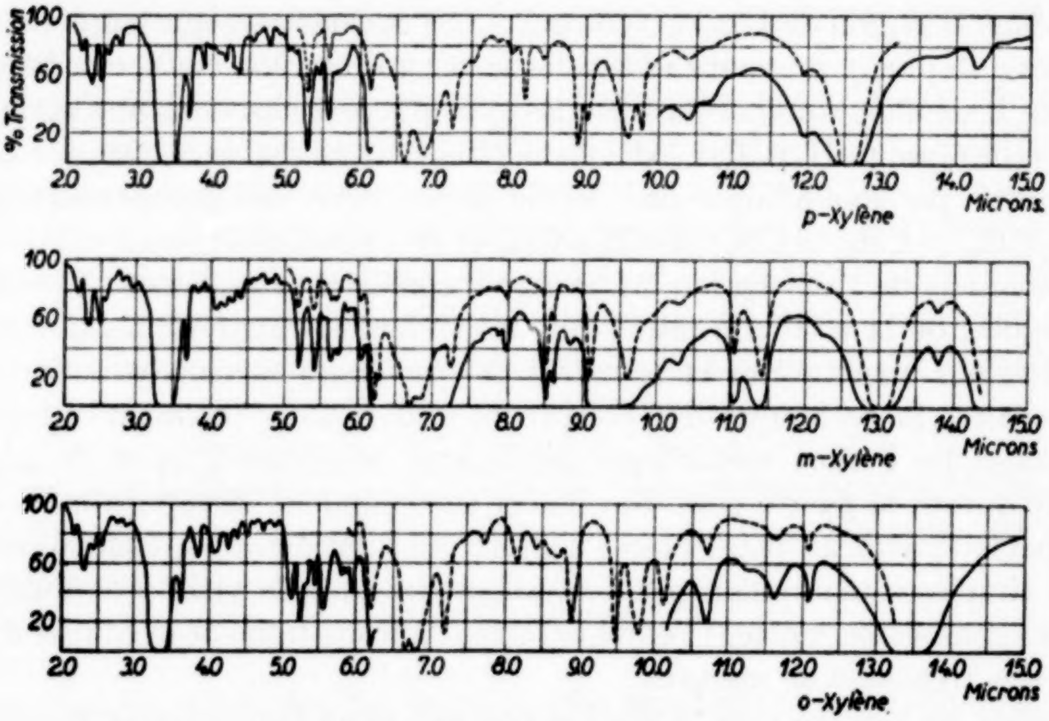


Fig. 4. Spectres d'absorption des trois xylènes dans l'infrarouge
———————— epaisseur: 0.213 mm
– – – – – – – – – – epaisseur: 0.0586 mm

Ajoutons cependant que la méthode ne pourra donner sa pleine mesure qu'au moment où l'on disposera d'une documentation suffisante sur les spectres des substances pures et vous savez sans doute que le National Bureau of Standards en collaboration avec l'American Petroleum Institute s'est attelé à cette besogne longue et fastidieuse, mais combien fondamentale et utile.

Lorsqu'on a affaire à un mélange de plusieurs substances, le spectre d'absorption qu'on obtient est très souvent la superposition de ceux des constituants; ce n'est que dans le cas de mélanges qui sont le siège d'interactions très fortes pouvant aller jusqu'à des associations, que l'on observe des déplacements importants de certaines bandes ou l'apparition de bandes nouvelles. Il devient dès lors en général très aisé de déceler la présence de certaines impuretés dans les milieux organiques:

Bibliographie p. 663.

0.1% de cyclohexanone dans le cyclohexane provoque déjà l'apparition de la bande caractéristique du groupe carbonyle vers 1718 cm^{-1}.

Lorsqu'il s'agit d'identifier une substance, l'analyse de son spectre infrarouge, si elle n'est pas toujours à même de résoudre totalement le problème, permettra dans tous les cas de donner des indications extrêmement précieuses.

On a observé, en effet, que certaines liaisons, de même que certains groupes fonctionnels, donnent naissance à une ou plusieurs bandes dont la fréquence est, grosso modo, indépendante de la nature du restant de la molécule; ainsi les substances contenant une double liaison éthylénique possèdent toutes une bande intense dans la région de 1640 à 1660 cm^{-1}; les liaisons carbone-carbone du type aromatique donnent souvent des bandes vers 1500 et 1600 cm^{-1}, etc. Moyennant ces règles, il est alors souvent possible de repérer la présence dans une substance de liaisons telles que $C{-}H$, $C{-}C$, $C{=}C$, $C{\equiv}C$, $C{\sim}C$ arom., $-C{\equiv}N$, OH, $C{=}O$, $N{-}H$, etc. et même par une analyse plus serrée de retrouver des groupements tels que $>CH$, $>CH_2-$, $-CH_3$, $=CH_2$; $R{-}CH{=}CH_2$ et $R{-}CH{=}CH{-}R'$ etc.

Les pionniers de l'absorption infrarouge reconnurent rapidement les ressources considérables de la méthode tant pour des recherches analytiques que pour des déterminations structurales et le calcul de grandeurs thermodynamiques; malheureusement, la technique des récepteurs était particulièrement délicate et il a fallu attendre l'effort scientifique prodigieux des Etats-Unis et de la Grande Bretagne durant la guerre pour voir lancer sur le marché des spectromètres infrarouges parfaitement au point pour l'analyse chimique, stables, compacts, rapides et aussi simples à manipuler qu'un spectromètre pour le visible et l'ultraviolet. Certains appareils permettent l'enregistrement automatique de la courbe d'absorption en une trentaine de minutes.

Les types les plus récents, à double faisceau dont l'un traverse la solution et l'autre le solvant, réduisent les erreurs provenant des fluctuations d'intensité de la source, éliminent les bandes d'absorption de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique de l'air et arrivent à enregistrer directement la courbe du pourcentage de transmission.

L'ANALYSE QUANTITATIVE

Si les méthodes comparatives par échelle, par dilution ou par titrage colorimétrique et la méthode de compensation au colorimètre de Duboscq peuvent encore rendre à l'heure actuelle de grands services pour le dosage des traces, grâce à la simplicité du matériel requis, il faut cependant reconnaître que c'est au détriment de la sensibilité, de la précision et de la rapidité; en effet, l'emploi de lumière blanche a pour résultat:

a. de diminuer le pourcentage de lumière absorbée par rapport à une mesure effectuée en lumière filtrée ou monochromatique, située dans la région du maximum d'absorption;

Bibliographie p. 663.

b. d'introduire des erreurs dues à l'interférence de substances étrangères absorbant dans d'autres régions du visible; l'emploi de lumière monochromatisée permet de réduire, dans une certaine mesure, ces interférences.

De plus, si l'œil est un récepteur sensible dans la région du vert, c'est-à-dire au voisinage de 5550 Å, sa sensibilité devient très mauvaise dans les régions extrêmes du visible; dans les meilleures conditions, et lorsque les deux faisceaux sont juxtaposés et peuvent être observés simultanément, un œil entraîné ne peut déceler que des différences d'intensités de 1% et cela dans une certaine mesure indépendamment de la valeur absolue de l'intensité (Loi de WEBER-FECHNER).

En pratique, les méthodes colorimétriques visuelles ne peuvent guère, en général, donner une précision supérieure à plusieurs pourcent.

L'emploi de filtres ou monochromateurs, d'une part, et l'utilisation de systèmes photométriques à récepteurs électriques, d'autre part, (cellule photoélectrique, thermocouple, bolomètre) ont eu pour effet d'augmenter la précision et la sensibilité fournies par les méthodes colorimétriques comparatives, d'éliminer l'erreur personnelle et de rendre les mesures plus rapides et mieux à l'abri des interférences; il faut aussi reconnaître que ces perfectionnements ont rendu possible le développement de l'absorptiométrie dans les régions spectrales si importantes pour l'analyse organique, à savoir l'ultraviolet et l'infrarouge.

Quel que soit le domaine spectral utilisé, l'absorption de lumière monochromatique est régie, pour les solutions diluées, comme vous le savez, par la loi de BEER-LAMBERT:

$$I^{\lambda} = I_{0}^{\lambda} \cdot 10^{-\varepsilon^{\lambda} c . d}$$

I_0^λ = intensité de la lumière incidente ou plus exactement intensité de la lumière transmise par la solution dépourvue de la substance absorbante.
I^λ = intensité de la lumière transmise par la solution contenant la substance absorbante à la concentration "c".
d = épaisseur de la couche d'absorption.
ε^λ = coefficient d'extinction molaire ou spécifique suivant les unités adoptées pour la concentration.

Sans doute, la vérification expérimentale de la loi de BEER-LAMBERT n'est pas absolument requise pour un dosage; l'emploi d'une courbe de calibrage — extinction $\left(\log \frac{I_0}{I}\right)$ en fonction de la concentration — ou de tout autre diagramme empirique peut donner des résultats satisfaisants; je me bornerai à citer l'exemple du dosage de traces de chlorure de méthylène dans le chloroforme basé sur la mesure de la hauteur de la bande à 7.93 μ comptée à partir du fond continu; ce procédé est rapide et permet la détermination de quantités allant jusqu'à 4% en volume à 0.05% près (Fig. 5).

Bibliographie p. 663.

Néanmoins, il y a intérêt à se placer, autant que possible, dans les conditions de validité de la loi de Beer parce que

1. il est plus aisé et plus rapide de déterminer avec précision un coefficient d'extinction que d'établir une courbe d'étalonnage.

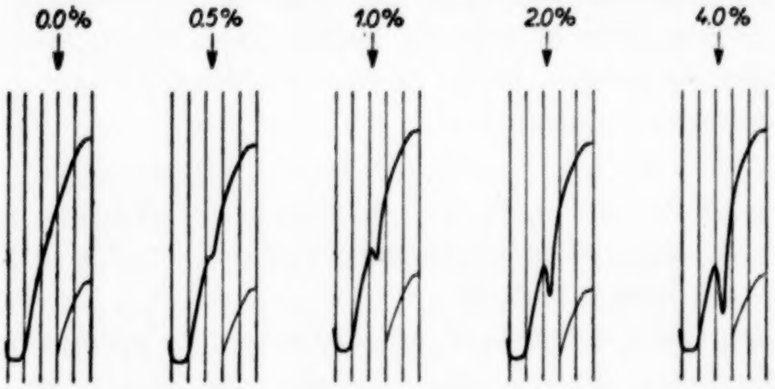


Fig. 5. Dosage du chlorure de méthylène dans le chloroforme; bande du chlorure de méthylène à 7.93 μ pour des teneurs allant jusqu'à 4% (N. Wright, *Ind. Eng. Chem.*, 13 (1941) 1)

2. cela facilite considérablement le problème de l'analyse simultanée de *n* constituants d'un mélange, à partir de la mesure de l'extinction à *n* longueurs d'ondes différentes.

Pour ces raisons, il me paraît utile, avant de passer à l'application de ces méthodes à quelques cas pratiques, de rappeler brièvement les causes d'écarts apparents et réels à la loi de Beer et les remèdes dont on dispose:

1. lorsqu'une modification de concentration ne produit aucun changement dans la structure des ions ou molécules responsables de l'absorption, la loi de Beer se vérifie généralement dans un domaine de concentrations assez étendu; des changements de structure peuvent se rencontrer pour les ions complexés, pour les substances à caractère acide ou basique faible, pour les substances donnant facilement naissance à des associations entre elles (solutions concentrées) ou avec le solvent, etc.; dans ces cas, la dilution peut modifier suffisamment l'équilibre et perturber la loi de Beer, si les produits de dissociation absorbent différemment des substances de départ.

Dans l'infrarouge, on observe des écarts importants à la loi de Beer pour les gaz et vapeurs à poids moléculaires peu élevés comme CO, CO_2, SO_2, HCl, CH_4, C_2H_4, C_2H_2; de plus le coefficient d'extinction varie avec la pression totale et la nature des gaz diluants non absorbants dans la région de la mesure.

2. la théorie de la dispersion de la lumière montre que ce n'est point ε^λ qui est indépendant de la concentration, mais bien

$$\frac{\varepsilon^\lambda \cdot n}{(n^2 + 2)^2}$$

(n étant l'indice de réfraction de la solution), de sorte que le coefficient d'extinction augmente avec la concentration; en pratique cependant, la variation est négligeable pour les solutions diluées; ce n'est que pour des solutions contenant des quantités importantes et variables d'électrolytes même totalement transparents aux radiations utilisées que des erreurs de ce genre peuvent s'introduire.

3. Très souvent, les écarts observés à la loi de proportionnalité entre l'extinction

et la concentration ne doivent pas être attribués à l'échec de la loi de BEER, mais plutôt à des imperfections instrumentales:

a. *Lumière hétérochrome:* la loi ne s'applique en toute rigueur qu'à un rayonnement monochromatique; en fait, si la variation du coefficient d'extinction est faible dans le domaine spectral utilisé, elle se vérifie dans les limites des erreurs expérimentales; tel est le cas, lorsque les mesures s'effectuent au maximum d'une bande d'absorption et que la largeur spectrale de la lumière utilisée est notablement plus petite que la largeur de la bande; par contre, les écarts deviennent relativement importants lorsque les mesures s'effectuent sur le versant abrupt d'une bande.

L'utilisation d'une source lumineuse donnant un spectre de raies, comme la lampe à vapeur de mercure ou celle à vapeur de sodium, combinée avec des filtres convenables permet de réaliser pour certaines longueurs d'ondes une lumière pratiquement monochromatique; toutefois, comme ce moyen ne fournit qu'un nombre limité de longueurs d'ondes, on est amené généralement à utiliser une source donnant un spectre continu (lampe à filament de tungstène pour le visible, lampe à hydrogène pour l'ultraviolet, filament de NERNST ou globar pour l'infrarouge) et isoler la bande spectrale nécessaire à l'analyse au moyen de filtres ou d'un monochromateur.

Les filtres utilisés en colorimétrie laissent passer une lumière qui, tout en n'étant pas très pure (largeur de la bande spectrale souvent supérieure à 50 mμ[*]), est cependant satisfaisante dans un grand nombre de cas, grâce à la largeur spectrale très grande des bandes d'absorption.

Les monochromateurs présentent sur les filtres un double avantage: c'est d'abord de mettre à la disposition une gamme continue de longueurs d'ondes forcément en nombre limité pour les filtres et ensuite de rendre possible une monochromatisation beaucoup plus parfaite de la lumière; évidemment un gain en monochromaticité correspond à une réduction de l'intensité lumineuse envoyée sur le récepteur et nécessite donc un dispositif de détection plus sensible; les spectrophotomètres les plus simples équipés de cellules à couche d'arrêt nécessitent des largeurs spectrales de la fente de sortie de 10 à 30 mμ, mais sont suffisants pour la majorité des dosages colorimétriques. Les types à plus grande dispersion, meilleure séparation et à récepteur plus sensible admettent des largeurs spectrales de la fente de sortie beaucoup plus faibles (0.5 à 2 mμ), mais à cause de leur prix plus élevé, leur emploi ne se justifie pas pour les analyses colorimétriques courantes; ils pourront cependant rendre de très grands services dans un laboratoire de recherches pour la mise au point de nouveaux dosages, pour l'analyse simultanée de plusieurs constituants d'un mélange, etc.

Du côté de l'infrarouge, la situation est moins favorable; les bandes fines d'absorption dans cette région ont une largeur de l'ordre de 10 à 20 cm^{-1} alors que les installations les plus modernes pour l'analyse, équipées des prismes les plus dispersifs arrivent seulement à séparer des bandes distantes de 3 à 10 cm^{-1}, suivant la région étudiée (voir tableau ci-dessous).

---

[*] Les nouveaux types de filtres à interférence sont beaucoup plus sélectifs; la largeur de la bande spectrale transmise est de l'ordre de 15 mμ.

Bibliographie p. 663.

CARACTÉRISTIQUES DU SPECTROMÈTRE PERKIN-ELMER[1]

Longueurs d'ondes en μ	Prisme	Largeur de fente en mm	Largeur spectrale de la fente de sortie en cm^{-1} * (valeur expérimentale)
3.2	LiF	0.04	7.2
6.3	NaCl	0.055	6.2
10.5	NaCl	0.120	2.7
20.0	KBr	0.67	5.0

* La largeur spectrale de fente d'un spectromètre est définie par la demi-largeur du domaine spectral (en cm^{-1}) traversant la fente de sortie et elle représente évidemment la différence de fréquence minimum pouvant exister entre deux bandes susceptibles d'être séparées par l'appareil.

Il devient par conséquent fondamental, pour l'analyse quantitative, de pouvoir, reproduire avec très grande précision d'une expérience à l'autre et la largeur de la fente et la longueur d'onde.

b. *Lumière diffuse:* le récepteur d'un absorptiomètre enregistrera aussi bien à côté de l'étroite bande de lumière isolée par le monochromateur, la lumière parasite de différentes longueurs d'ondes provenant de réflexions et de diffusions; dans l'ultraviolet et le visible, cette erreur est surtout à craindre pour des mesures effectuées à des longueurs d'ondes pour lesquelles la cellule devient peu sensible, mais c'est spécialement dans l'infrarouge que la lumière diffuse peut conduire à des erreurs importantes; en effet, les sources utilisées donnent une courbe d'émission semblable à celle d'un corps noir avec un maximum situé au voisinage de 1.5 μ suivi d'une chute très rapide vers les grandes longueurs d'ondes; ainsi, par exemple, vers 10 μ, l'émission est réduite au 1/100 de la valeur maximale. On comprend ainsi que la lumière diffuse de longueurs d'ondes voisines du maximum d'émission peut apporter une contribution importante à l'énergie totale enregistrée par le récepteur lorsque les mesures sont effectuées aux grandes longueurs d'ondes; l'emploi de filtres, de doubles monochromateurs et d'autres dispositifs ingénieux, telle la modulation sélective du faisceau lumineux au moyen d'un secteur en verre, a permis de réduire considérablement cette cause d'erreur.

c. *Fluorescence:* il ne faut jamais perdre de vue que la présence de substances fluorescentes peut fausser les mesures d'absorption dans le visible et l'ultraviolet, lorsque la cellule d'absorption est placée derrière la fente de sortie du monochromateur.

Quelques exemples d'applications des méthodes quantitatives

Le dosage colorimétrique des constituants en faibles teneurs dans les aciers, les alliages légers, les cuivres, laitons, etc. connaît une grande vogue depuis quelques années; les méthodes photométriques sont simples, rapides et précises, et l'on est arrivé dans beaucoup de cas à trouver des réactions colorimétriques ayant les qualités requises pour un dosage:

1. Donner une coloration intense, stable, insensible au p_H et indépendante de l'excès de réactif.
2. Etre spécifique.
3. Utiliser un réactif transparent aux radiations utilisées.
4. Obéir à la loi de BEER-LAMBERT.

On arrive également à réduire l'interférence optique des autres ions de la solution par un choix judicieux du filtre, par un contrôle éventuel du p_H, par complexation ou s'il le faut par séparation (volatilisation, électrolyse, extraction, etc.).

L'absorptiométrie dans l'ultraviolet est souvent utilisée pour les dosages de substances organiques comme les vitamines, les alcaloïdes, les aromatiques, etc.

P. A. COLE, utilisant la technique photographique, arrive, par exemple, à doser simultanément le benzène et le toluène dans l'air pour des teneurs en volume de 10 à 1000 p.p.m. en mesurant l'absorption à 2590 et à 2668 Å.

Dans l'infrarouge, il arrive également que pour certaines substances, il soit possible de trouver une bande caractéristique dans un domaine où les autres constituants du mélange sont pratiquement transparents; je ne citerai en exemple que le cas du mélange des trois crésols traité par THOMPSON[2]: il suffit de mesurer l'extinction de la solution du mélange dans le cyclohexane aux fréquences de 752, 776 et 815 cm^{-1} pour lesquelles un isomère et un seul possède une bande d'absorption.

Fréquemment, le problème d'analyse se présente d'une façon moins favorable parce que les bandes d'absorption de différents constituants se superposent partiellement; dans ce cas, lorsque les différentes substances se comportent indépendamment les unes des autres et si la loi de BEER se vérifie pour chacune d'elles, l'extinction mesurée à une longueur d'onde λ sera donnée par l'expression suivante:

$$D^{\lambda_1} = d(\varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 + \quad)$$

Il suffira donc, en principe, pour déterminer les concentrations des différentes substances, de mesurer l'extinction (D) à plusieurs longueurs d'ondes convenablement choisies et en nombre égal au nombre d'inconnues et de déterminer par un étalonnage préliminaire les coefficients d'extinction des constituants purs aux différentes fréquences choisies.

Ce procédé n'a guère été utilisé en analyse minérale parce qu'il existe un bon nombre de réactions colorimétriques sélectives; il me paraît intéressant de signaler que la méthode a néanmoins été suggérée pour le dosage simultané des Ti, V et Mo dans les aciers; les trois éléments donnent avec l'eau oxygénée un composé coloré (voir Fig. 6). En utilisant un photomètre de PULFRICH, PINSL[3] arrive à

Bibliographie p. 663.

doser assez exactement le vanadium et le titane dans la même solution par deux mesures d'absorption aux longueurs d'ondes de 436 et 546 mμ; le molybdène est gênant et doit être éliminé. Au moyen du spectrophotomètre, il est possible de doser les trois éléments dans la même solution.

Cette méthode a surtout rendu des services dans les problèmes d'analyse par infrarouge de fractions de distillations d'hydrocarbures et en général des mélanges contenant des substances très voisines ou isomères.

Je citerai deux exemples: Fry, Nusbaum et Randall[4] ont étudié la méthode sur des mélanges synthétiques contenant les hydrocarbures aliphatiques suivants: le diméthyl-2-2-butane, le méthyl-2-pentane, le diméthyl-2-3-butane, le métyl-3-pentane et l'hexane normal. Ils arrivent ainsi, moyennant un étalonnage préliminaire sur des mélanges binaires du diméthyl-2-2-butane avec les autres constituants leur donnant les coefficients d'extinction en fonction de la concentration pour les cinq fréquences choisies, à retrouver la composition du mélange avec un écart moyen absolu de 0.5%.

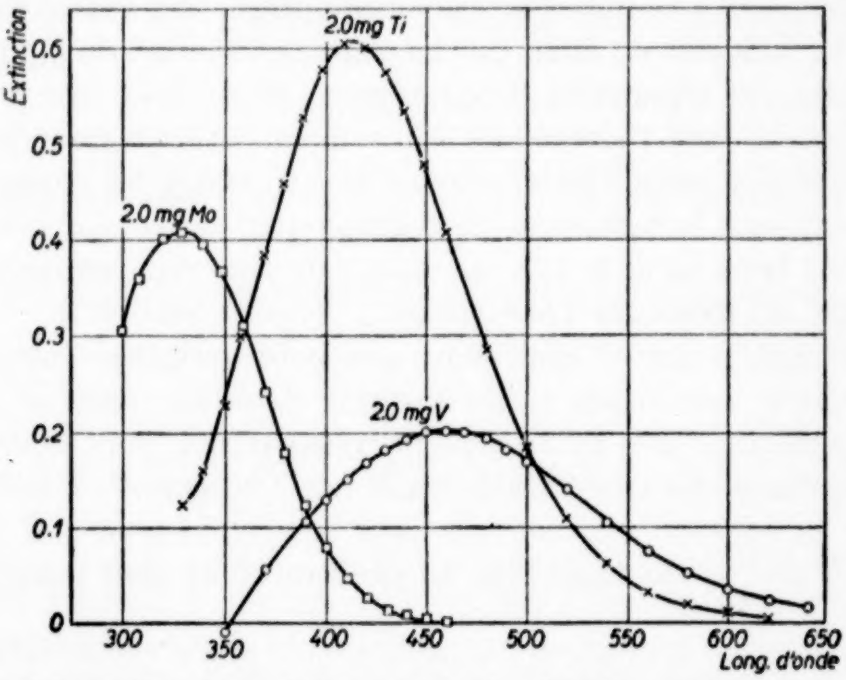


Fig. 6. Courbes d'absorption des substances colorées formées par les sels de V, Ti et Mo avec l'eau oxygénée en milieu acide (A. Weissler, *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1945) 695)

Brattain, Rasmussen et Cravath[5] ont appliqué la méthode à l'analyse de gaz constitués par des hydrocarbures en C_4: le butane normal, l'isobutane, le butène-1, le cis-butène-2, le trans-butène-2, et l'isobutène; les résultats qu'ils obtiennent sont aussi satisfaisants.

Le travail préliminaire d'étalonnage est sans doute assez laborieux et surtout nécessite des échantillons purs de chacun des constituants du mélange à analyser; cependant, en pratique, le problème peut souvent se simplifier considérablement; ainsi, pour le mélange des hydrocarbures en C_4, si l'on désire uniquement connaître la teneur en isobutène, il suffit de mesurer l'extinction au maximum (11.5 μ) et au pied (11.8 μ) de la bande intense de ce constituant et d'établir la courbe de ($D_{11.5\,\mu} - fD_{11.8\,\mu}$) en fonction de la concentration. f est choisi de telle façon que l'expression s'annule lorsque la concentration est nulle et représente en quelque sorte une moyenne pour les autres constituants du mélange du rapport entre les coefficients d'extinction aux deux longueurs d'ondes choisies. Si ces coefficients d'extinction sont faibles dans cette région et si leur variation avec la longueur d'onde y est minime, il résulte qu'en première approximation tout au moins, l'expression ci-dessus ne dépend que de la concentration du constituant à doser.

En résumé, on peut constater que les méthodes d'investigation et d'analyse par absorption ont subi, durant ces dernières années, une évolution très importante; la colorimétrie tout d'abord est devenue une méthode d'analyse minérale rapide et précise grâce aux perfectionnements apportés dans les techniques de mesure et grâce à la mise au point de réactions colorimétriques convenables; la méthode par absorption ultraviolette et infrarouge, d'autre part, qui offre pour l'analyse moléculaire organique des ressources considérables, est à l'heure actuelle à la portée des laboratoires industriels.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. B. BARNES, R. S. MCDONNALD AND VAN ZANDT WILLIAMS, *J. Appl. Phys.*, 16 (1945) 77.
[2] H. W. THOMPSON AND D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1945) 268.
[3] PINSL, *Angew. Chem.*, 50 (1937) 118.
[4] D. L. FRY, R. E. NUSBAUM, H. M. RANDALL, *J. Appl. Phys.*, 17 (1946) 150.
[5] R. R. BRATTAIN, R. S. RASMUSSEN, A. M. CRAVATH, *Ind. Eng. Chem.*, 14 (1943) 418.

DISCUSSION

Dr A. JULIARD (Brussels): I wish to draw the attention of the analysts on the utility in some cases to follow the absorption of light in time.

This technique allows, for instance, to determine the maximum of absorption in colorimetric analysis of substances which gives with a convenient reactif a colour taking a certain time to be developped and which slowly vanishes afterwards. By plotting a standard curve, maximum of absorption in fonction of concentration, we obtain, for instance, good results in the determination of NO_3 with brucine.

This method, which gives more accurate results than the classical one by which the absorption measurement in such cases were made at a constant time after the addition of the reactif can, of course, only easily be performed with a scale reading absorptionmeter and not with the classical DUBOSCQ colorimeter.

RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES ET PERSPECTIVES DE QUELQUES RECHERCHES TENDANT A ACCROÎTRE LA SENSIBILITÉ DES MICRODOSAGES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES EN BIOCHIMIE

par

M. VACHER

Directeur du Laboratoire de Physique de la Direction Générale de l'Intendance, Ministère de la Guerre, Paris (France)

I. INTRODUCTION

La microanalyse biochimique moderne tend à chercher, dans des organes de plus en plus petits, dans des échantillons de plus en plus réduits, la localisation et la distribution de substances peu concentrées dans les tissus vivants, bien que physiologiquement très actives, telles que les hormones et les vitamines.

Cette tendance doit s'accentuer encore, car on peut espérer découvrir de nouvelles substances encore moins concentrées dans les tissus, que ce soient des formes intermédiaires ou surtout des médiateurs chimiques, des catalyseurs qui, plus actifs à masse égale, peuvent n'être présents qu'à des concentrations inconnues à ce jour.

Nous cherchons à augmenter la sensibilité des techniques spectrophotométriques des microdosages biochimiques, en ce qui concerne d'une part les mesures par absorption, d'autre part les mesures par effet RAMAN et, subsidiairement, par fluorescence.

II. MESURES PAR ABSORPTION: CUVES DE FAIBLE DIAMÈTRE

Si l'on dispose d'une masse m de la substance à étudier, et si on la met en solution dans le solvant remplissant une cuve cylindrique de longueur l et de diamètre d, on obtiendra une solution de concentration $c = m \,/\, \frac{\pi d^2 l}{4}$. Si c est exprimé en grammes par litre, et si ε est le coefficient d'absorption spécifique, la densité de la cuve sera donnée par:

$$\Delta = c\,\varepsilon\,l = \frac{4\,m\varepsilon}{\pi d^2}$$

Ceci montre que la densité est indépendante de la longueur de la cuve et inversement proportionnelle au carré de son diamètre; étant données 2 cuves de diamètre 30 mm et ½ mm, on obtiendra, avec une cuve de ½ mm de diamètre, le même résultat qu'avec une cuve de 30 mm de diamètre contenant $\left(\frac{30}{0.5}\right)^2 = 3600$ fois plus de substance. Le seul inconvénient de la méthode consiste en ce que, pour opérer sur des volumes de solution assez grands pour la commodité et la précision de leur préparation, on est amené à utiliser des cuves relativement allongées, et, par conséquent, d'utiliser un faisceau de lumière très peu étendu, donc un flux faible: ceci nécessite encore l'utilisation de spectrographes spéciaux particulièrement lumineux. De telles tentatives ont été effectuées avant nous, d'une part, par LOWRY ET BESSEY[1] qui ont adapté au spectrophotomètre de BECKMANN une cuve d'épaisseur 1 cm, admettant un faisceau de section droite carrée de 2 × 2 mm, et d'autre part, par KIRK, ROSENFELS ET HANAHAN[2], qui ont adapté au même appareil deux cuves cylindriques d'épaisseur 5 cm, et de diamètre 4 et 2 mm. Nous avons réalisé un dispositif employant une cuve cylindrique de 10 cm de longueur et de diamètre 0.5 mm: notre dispositif est 20 fois plus sensible que la cuve de LOWRY ET BESSEY, et 16 fois plus que la plus sensible des cuves de KIRK, ROSENFELS ET HANAHAN.

Nous avons réalisé un tel spectrographe (voir Figs 1 et 2) en tenant compte du fait que les bandes d'absorption que l'on observe ordinairement en biochimie ont des largeurs toujours supérieures à 70 Å: les spectrographes que l'on utilise habituellement sont en général beaucoup plus dispersifs qu'il n'est nécessaire. Le spectrographe réalisé comporte un seul prisme de CORNU (en quartz droit et gauche) et des distances focales moyennes de collimateur et d'objectif de chambre égales à 40 mm: la dispersion est encore suffisante pour qu'un telle bande ait, sur le cliché, une largeur comprise entre 0.10 mm et 0.70 mm (selon la longueur d'onde) toujours largement compatible avec les possibilités des microphotomètres enregistreurs modernes. La difficulté principale de réalisation de ce microspectrographe réside dans la faible étendue du faisceau lumineux utilisé. Celui-ci est limité par deux diaphragmes de diamètre 0.4 mm et distants de 100 mm: l'étendue du faisceau est d'environ $2.5 \cdot 10^{-9}$ C.G.S.; pour pouvoir, avec le spectrographe, obtenir des temps de pose acceptables, il faut non seulement disperser la lumière sur une surface aussi petite que possible, mais utiliser cette lumière aussi complètement que possible. A cet effet, nous remplaçons la fente du spectrographe par une lentille cylindrique de quartz de faible distance focale (4.2 mm) qui, du diaphragme d'entrée de la cuve, donne une "image" rectiligne qui sert de fente. L'ensemble du faisceau, ainsi étalé dans le plan horizontal, est repris par l'objectif du collimateur (diamètre utile 4 mm).

---

[1] *J. Biol. Chem.*, 163 (1946) 633.

[2] *Anal. Chem.*, 19 (1947) 355.

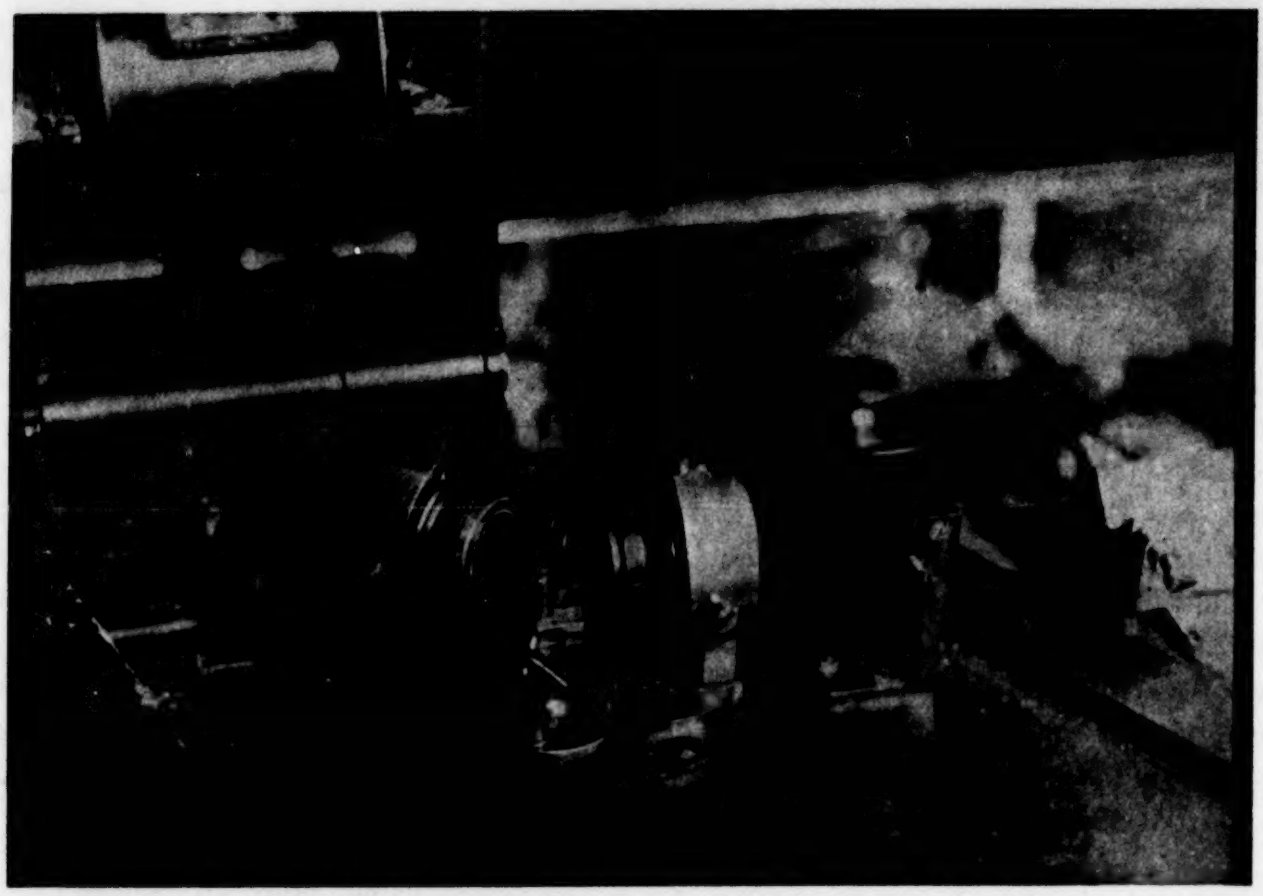


Fig. 1. Microspectrographe. De droite à gauche, on voit l'extrémité du support de la cuve, le support de la lentille cylindrique tenant lieu de fente, la monture de l'objectif du collimateur avec ses trois réglages, vertical, transversal et longitudinal, le prisme de CORNU sur sa plate-forme, la monture de l'objectif de chambre, et la caméra, ouverte, qui est normalement alimentée en film de format cinéma standard.

Cette lentille cylindrique étant placée au voisinage de la face de sortie de la cuve, le spectre a une hauteur moyenne pratiquement égale au diamètre de la cuve: 0.5 mm.

On obtient ainsi un spectre d'environ 7 mm entre les longueurs d'onde 4000 en 2000 Å. La dispersion est de l'ordre de 750 Å par mm vers 4000 Å, et de moins de 100 Å par mm vers 2000 Å.

L'extrême petitesse des éléments optiques du montage (les prismes de CORNU ont une base de 10 mm) confère à l'appareil une transparence exceptionnelle et permet, d'autre part, pour assurer la correction des aberrations du système, l'utilisation d'une substance rare et chère, telle que la fluorine: la planéité du champ est obtenue en utilisant un objectif de collimateur et un objectif de chambre quartz-fluorine. La tache de diffraction a une largeur, comptée normalement à la direction des raies du spectre, de l'ordre de 12 microns, légèrement supérieure à la tache donnée par les aberrations.

On doit donc utiliser, pour enregistrer les spectres, des surfaces photographiques à grain fin. On peut utiliser des surfaces dont le diamètre moyen du grain est de l'ordre de quelques microns. Nous obtenons avec notre dispositif des temps de

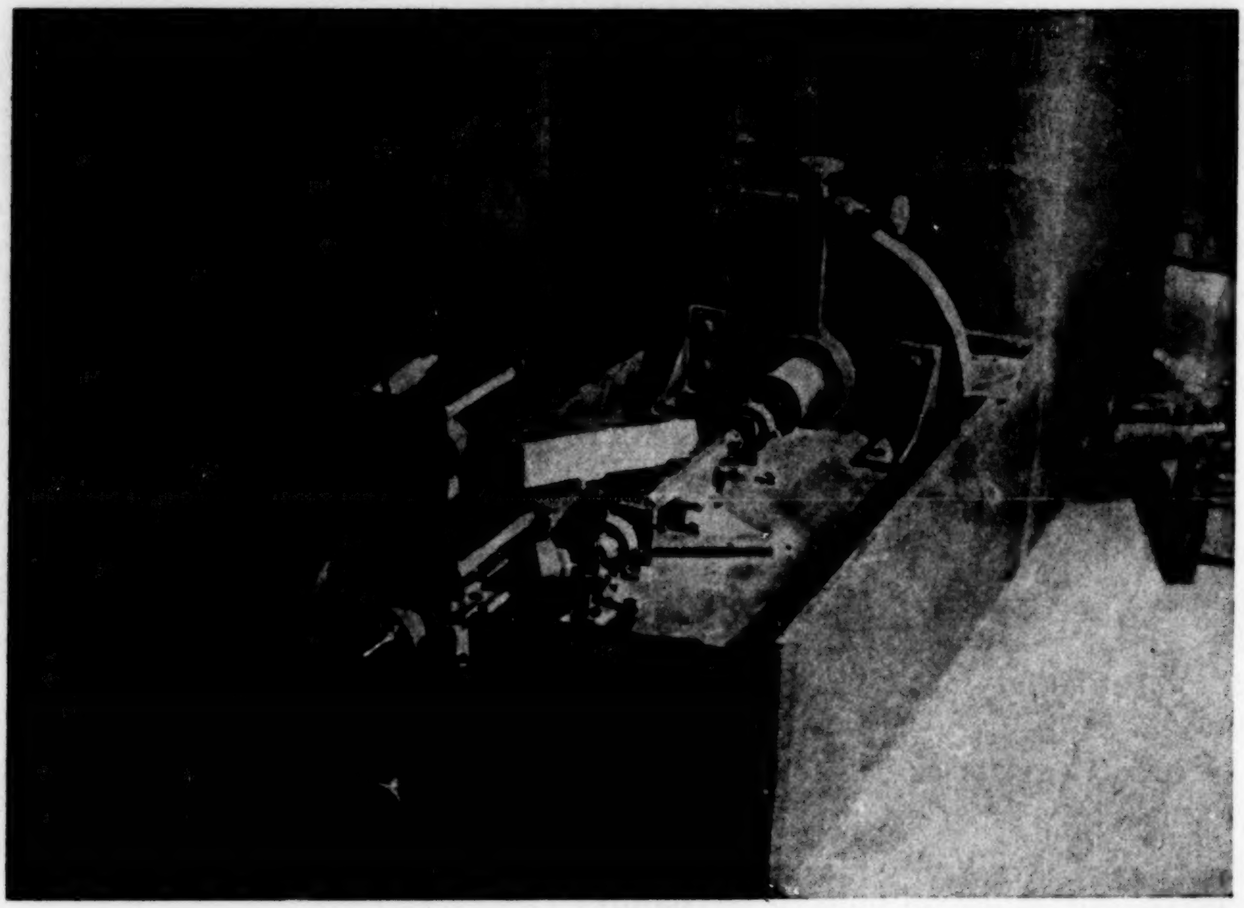


Fig. 2. Montage à cuve capillaire. D'arrière en avant, on voit la lanterne contenant les sources (mercure et hydrogène), le carter du cercle divisé du gradateur, la cuve et le microspectrographe.

pose du même ordre que ceux employés couramment avec les spectrographes usuels et les cuves d'absorption ordinaires. Avec un tube à hydrogène consommant environ 800 watts, nous obtenons des densités photographiques permettant des mesures photométriques confortables en des temps de pose de 20 à 30 secondes; une pose de 1 heure permettrait d'obtenir le même résultat avec une cuve de 0.2 mm de diamètre, six fois plus sensible encore.

Le repérage des longueurs d'onde est obtenu par surimpression au spectre continu de l'hydrogène du spectre discontinu du mercure donné par un tube éclairant le montage à travers le tube à hydrogène qui présente à cet effet un regard de silice optiquement travaillé à chaque extrémité.

La gradation de la lumière est un problème difficile à résoudre. Nous graduons, en amont de la cuve, un faisceau d'étendue franchement plus grande que le faisceau admis par la cuve. Nous utilisons à cet effet des prismes biréfringents de Rochon de petites dimensions (arêtes de 4 mm); le prisme aval est fixe, et le prisme amont est entraîné par la rotation d'un cercle divisé au centième de degré. Il importe que les faces d'entrée et de sortie de ce prisme tournant soient parallèles de façon pratiquement rigoureuse: s'il n'en était pas ainsi, le faisceau émergeant décrirait un cône lors de la rotation du cercle: aucune mesure photométrique ne serait possible. Sur les quatre faisceaux donnés par les deux prismes de Rochon, seul le rayon ordinaire-ordinaire ne subit aucune translation latérale: il est sélectionné par un diaphragme placé dans le plan conjugué du diaphragme d'entrée par rapport à un achromat quartz-fluorine de projection.

La cuve elle-même est réalisée à l'aide d'un tube capillaire analogue à ceux utilisés pour la construction des thermomètres. Ces tubes sont pratiquement toujours assez droits: il arrive couramment que de tels tubes ne présentent, sur une longueur de 1.25 mètre, qu'une flèche inférieure à 1 cm, ce qui correspond à à une flèche inférieure à un centième de millimètre pour une longueur de 100 mm.

III. MESURES PAR EFFET RAMAN

Pour obtenir le spectre RAMAN d'un échantillon très petit, nous utilisons comme cuve un tube capillaire de quelques dixièmes de mm de diamètre intérieur, analogue aux tubes dont on fait les thermomètres. Le tube, initialement cylindrique à l'extérieur, est travaillé optiquement sur trois faces rectangulaires, parallèles à son axe initial, et dont deux sont à moins d'un mm de cet axe.

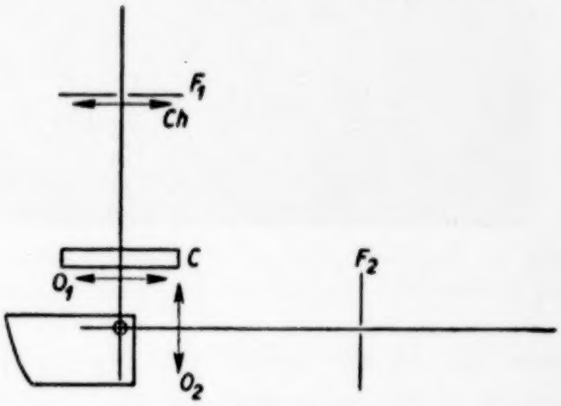


Fig. 3.

La lumière excitatrice issue d'une fente F_1 (voir Figs 3 et 4) est projetée dans le liquide au moyen d'un objectif de microscope O_1, sur lequel un objectif de champ Ch, placé contre F_1, donne l'image de la source, constituée par un arc à mercure sous silice fonctionnant sous une pression d'environ une atmosphère. La lumière diffusée (ou fluorescée) est reprise par un second objectif de microscope O_2, qui la projette sur la fente F_2 du spectrographe. Le grandissement de O_2 est déterminé par la nécessité d'éclairer complètement l'objectif du collimateur du spectrographe.

Les radiations photochimiques sont arrêtées par une cuve C de verre de 1 cm d'épaisseur intérieure remplie d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium. Nous éliminons la lumière parasite en peignant au vernis noir l'ensemble de la paroi extérieure du tube, sauf deux fenêtres d'entrée et de sortie de la lumière.

Le dispositif est actuellement réalisé avec deux objectifs de 4.5 mm de distance focale, ouverts à f/l, et une cuve de 0.5 mm de diamètre. O_1 donne un grandissement d'environ 1/30^e, tel que seule soit éclairée une tranche parallèle à l'axe de la colonne liquide assez mince pour éviter des réflexions gênantes sur la paroi cylindrique intérieure; la fente F_1 a une hauteur d'environ 6 mm: on n'utilise qu'une hauteur de colonne de 0.20 mm, et un volume d'environ 0.04 mm^3, donc une masse de liquide de l'ordre de 40 microgrammes.

Nous avons, avec ce dispositif, obtenu en dix heures les spectres RAMAN commodément photométrables de petites quantités de vitamine A, de Limonène, etc.,

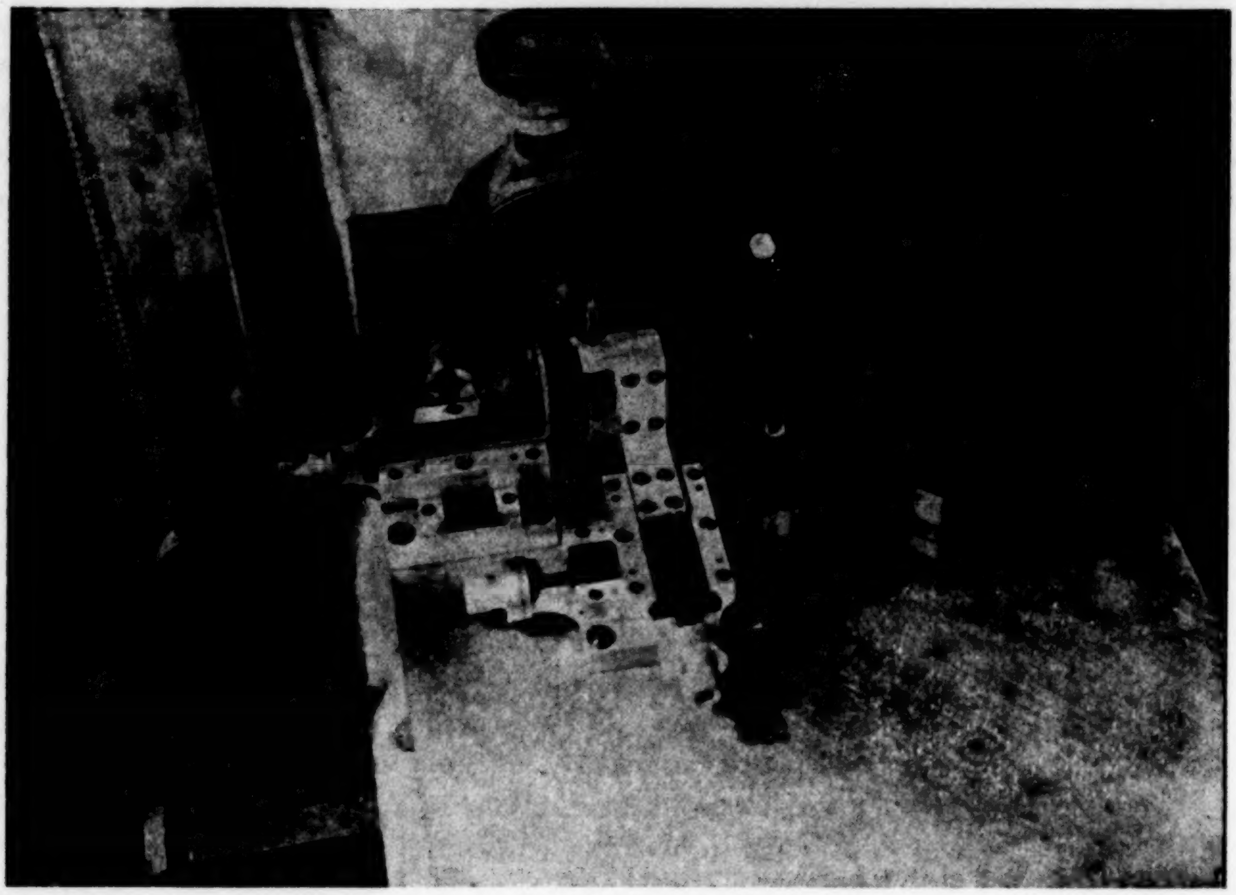


Fig. 4. Micro-RAMAN. D'arrière en avant, on voit la fente F_2 du spectrographe, l'objectif O_2, la cuve (verticale; on a mis une autre cuve isolée, à droite), à gauche, l'objectif *Of*. On a enlevé les diaphragmes et la cuve C pour montrer les deux glissières doubles rectangulaires qui permettent le réglage de O_1 et de la cuve, O_2 étant fixe.

en utilisant un spectrographe à deux prismes de 60° avec un objectif de chambre ouvert à f/4.5.

L'épaisseur de la masse liquide éclairée, comptée dans la direction du faisceau diffusé, est petite par rapport à la distance focale de O_2 : les brillances du faisceau diffusé sont proportionnelles au diamètre de la cuve. Or, les masses mises en œuvre sont inversement proportionnelles au carré de ce diamètre : on a intérêt à utiliser des cuves de diamètre aussi faible que possible, donc un spectrographe très lumineux. Nous comptons que la seule substitution, dans le montage actuel, au spectrographe ci-dessus, d'un grand spectrographe à deux prismes de 30° avec un objectif de chambre de 16 cm de distance focale et ouvert à f/0.7, donc environ cent fois plus lumineux, nous permettra soit de réduire énormément le diamètre de la cuve (ou pourrait en principe, en conservant le même temps de pose, réduire ce diamètre de 0.5 mm à 5 microns, ce qui diviserait par 10000 environ la quantité de matière mise en œuvre), soit réduire plus modestement le diamètre de la cuve, en réduisant également le temps de pose.

Nous avons effectué avec le même montage des essais de mesure de fluorescence.

Ils bénéficient de la nature de la source qui, fonctionnant sous une pression relativement basse, n'émet pratiquement pas de fond continu, et permet d'effectuer des mesures sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un monochromateur sur le faisceau excitateur. Nous avons pu ainsi, sans modifier le montage, mesurer confortablement avec des poses de une heure, des masses d'environ 10 micro-microgrammes de fluorescéine.

APPLICATION OF ADSORPTIVE PERCOLATION TO THE ANALYSIS OF HYDROCARBON MIXTURES

by

W. M. SMIT

Research Laboratory of the N.V. De Bataafse Petroleum Maatschappij,
Amsterdam (Netherlands)

INTRODUCTION

Chromatography or adsorptive percolation is a method of physical separation based on adsorption. The principles and technique of this method have been described in the literature[1] and will not be stated here.

Adsorptive percolation may be applied according to different methods which lead to different results. The methods used most frequently have been reviewed by MARTIN[2]. Much confusion exists concerning the names indicating the different methods. Two important methods may be distinguished which will be indicated here as the developer method and the elution method respectively.

The developer method may be described in the following way. The adsorption column used is wetted previously with the first or only solvent to be used. The sample to be investigated is diluted with the same solvent. Then the diluted sample is introduced into the column. After introduction of the sample the same solvent is forced into the column. After this solvent has been introduced for some time other solvents may be used subsequently. These solvents have to be adsorbed more strongly than the preceding solvent. Moreover they have to be adsorbed less strongly than the substances still present in the column, the preceeding solvent excepted.

In the *elution method* the sample to be investigated is introduced into a dry adsorption column. The sample is preferably not diluted. After introduction of the sample a solvent is introduced into the column, which is adsorbed more strongly than any of the components of the sample. (Previous wetting of the column with a solvent which is *less strongly adsorbed* than any of the components of the sample decreases losses due to irreversible adsorption, but is not essential. Previous wetting of the column with a solvent which is adsorbed more strongly than one of the components leads to erroneous results).

The solvents used with the developer method are called developers. The solvent used in the elution method is called eluent. In practice the results of the two methods differ widely.

According to the *developer method* the components may be separated completely. The components are, however, collected as diluted solutions. If volatile solvents have been used the components may be recovered in a pure state by evaporation of the solvent. Therefore the developer method is mainly applied to mixtures of relatively unvolatile components.

On the contrary the elution method does not give complete separation in practice. From an *analytical* point of view this method therefore is not very attractive. Nevertheless the elution method is usually applied if volatile mixtures are to be analysed.

BRIEF SURVEY OF LITERATURE

Adsorptive percolation has been applied to the separation or analysis of mixtures of *hydrocarbons* by several investigators. A brief review of this work may be given here.

Winterstein and Schön[3] separated some polycyclic aromatics using alumina as adsorbent and benzene as developer. Mair and White[4] separated a mixture of hydrocarbons boiling between 80° and 175° C in two fractions, one containing paraffins and naphthenes, the other containing aromatics and olefins. The adsorbent is silicagel, the eluent being water. In 1939 Willingham[5] obtained the same result with a mixture of higher-boiling hydrocarbons. Though the substances were not very volatile Willingham applied the elution method.

A more quantitatively controlled application of adsorptive percolation has been made by Mair and Fortiati[6]. A mixture of seventeen hydrocarbons with six to ten C-atoms has been separated into an aromatic and a non-aromatic fraction by the developer method. The adsorption column consisted of silicagel. Propane, butane or pentane were found to be suitable developers. Agreement between the real composition of the mixture and the composition found was within 1 %.

Afterwards Mair[7] analysed a synthetic mixture of toluene, cyclohexene, 2,2,4-trimethyl pentene and 2,2,4-trimethyl pentane according to the elution method using a silicagel column with methanol as eluent. Toluene and 2,2,4-trimethylpentane were recovered approximately pure. The two olefins could not be separated from each other. The results of the analysis tallied within 0.5 % (calculated on total original mixture).

Turner[8] constructed an ingenious apparatus for the analysis of mixtures of gaseous and low-boiling hydrocarbons up to hexane. The adsorption column is filled with pellets of activated carbon. Elution is accomplished by a combined action of heat and mercury. The apparatus has now been automatised and is commercially available.

Lately Nederbragt and De Jong[9] carried out some separations in paraffin-naphthene mixtures. These authors obtained complete separation of tetracosane and di-sec. butyldecaline using Floridine 267 as adsorbent and pentane as developer. With Floridine XXF a separation of two different naphthenes *viz.*, octadecyl-cyclohexane and di-sec. butyldecalin even appeared to be possible.

CONSIDERATIONS GUIDING THE WORK PRESENTED

Though the results described in the literature are interesting, it should be borne in mind that adsorptive percolation is a method of analysis which has several drawbacks. The method is time-consuming and only small samples can usually be handled. Therefore, adsorptive percolation will, in our opinion, find little application in the range of *lower-boiling* hydrocarbons, because other, more convenient methods like analytical distillation are available.

However, in the range of *higher-boiling* hydrocarbons no suitable means of analysis have so far been available. So in this range adsorptive percolation may become a useful tool. This is only possible, however, if more detailed knowledge has been obtained, concerning the behaviour of higher hydrocarbons on percolation. An attempt has been made to supply a contribution to this knowledge.

As non-volatile substances have to be dealt with, attention has mainly been paid to the developer method.

Theoretical considerations, which must be omitted here, have indicated that application of a series of developers may be more advantageous than the use of only one developer.

In characterizing the different developers as well as interpreting the results of an adsorptive percolation, a practical figure, which will be called "transport-factor", proved to be very useful.

This *transport-factor* (T) is defined as the ratio of the weight (g) of the adsorbent contained in a certain column, to the volume (V) of developer necessary to transport the front of the adsorption-band of a certain substance from the top of the column to its lower end.

Thus: $T = g/V$. Accordingly, the transport-factor may be defined also as the quantity of adsorbent passed by the front of an adsorption-band per unit of volume of developer. The transport-factor should be independent of the diameter of the column. It appears to be approximately independent of the initial concentration and of the length of the column and therefore characteristic of a given combination of adsorbent, adsorbate and developer.

According to experience gained thus far the assumed constancy of the transport-factor holds rather good if diluted solutions are dealt with. If the transport-factor is constant the volume of developer necessary to pass a certain substance through an adsorption column with g grams of adsorbent equals gT if the column has been wetted previously with the developer. If more than one substance is dealt with the "chromatogram"* can be calculated by applying the transport-factors required.

---

* Originally the chromatogram indicates the place of the fronts of the adsorption bands within the column. Instead of the place in the column the volume of developer has now been taken as a measure.

If more than one developer is used calculation of the "chromatogram" is somewhat more complicated.

Suppose an adsorption column containing g grams of adsorbent has been wetted previously with developer 1. Then a substance A dissolved in developer 1 is introduced at the top of the column. After a volume V_1 (including the sample) of developer 1 has been introduced the second developer is introduced into the column. The transport-factors of the substance A in combination with the two developers are indicated by T_1 and T_2 respectively. Initially, replacing developer 1 by developer 2 does not effect the transport of the front of the adsorption-band containing substance A. This will occur only when the second developer has reached this front. So the volume of developer 2, which has to be forced into the column until developer 2 has arrived at the front of A, will have to be determined first. This volume is determined by the level of the front at the moment that introduction of developer 2 is started, and by the difference between the rates of transport of developer 2 and of the front of A.

After a volume V_1 of developer 1 has been introduced the front of the adsorption band will have passed a quantity of adsorbent equal to V_1T_1. The initial level of the front is determined by this figure.

Developer 2 being adsorbed more strongly than developer 1, will not be mixed with developer 1 in the column. Accordingly developer 1 and developer 2 are separated by a sharp boundary. The quantity of adsorbent passed by this boundary per unit of volume of developer 2 added to the column is equal to $T_f = g/v$, where v stands for the volume of liquid necessary to wet the total column. According to the definition of the transport-factor the quantity of adsorbent passed by the front of A per unit of volume is equal to T_1 (when developer 1 is still present at the front).

Thus, per unit of volume of developer 2 introduced into the column the quantity of adsorbent contained between the front of A and the front of developer 2 will be diminished by $T_f - T_1$. Accordingly the front of developer 2 will reach the front of A after introduction of a volume of developer 2 equal to $\frac{V_1T_1}{T_f - T_1}$. Only after this volume has been introduced is the transport of the front of A governed by the second developer. Thus the total volume of developer 1 that has been acting on the front of A before, the second developer reaches it, is equal to $V_x = V_1 + \frac{V_1T_1}{T_f - T_1}$. Meanwhile a quantity of adsorbent has been passed equal to

$$g_x = V_xT_1 = \left(V_1 + \frac{V_1T_1}{T_f - T_1}\right)T_1$$

The quantity of adsorbent which still has to be passed is equal to $g - g_x$. The volume of developer 2 which has to be added to effect this transport of A is equal to

$\frac{g-g_x}{T_2}$. Thus the total volume V_2 of developer 2 which has to be added at the top of the column before A begins to emerge at the bottom is equal to

$$V_2 = \frac{V_1T_1}{T_f-T_1} + \frac{g-g_x}{T_2} = \frac{g}{T_2} - V_1\frac{T_1}{T_2}\cdot\frac{T_f-T_2}{T_f-T_1}$$

EXPERIMENTAL PART

The transport-factors on silicagel of a number of hydrocarbons in different developers have been determined in the following way:

A silicagel column is filled with the developer. Then a small quantity of the hydrocarbon, diluted with the developer to a solution of about 2 %, is introduced into the column. Subsequently more developer is added at the top of the column until the first fraction emerging at the lower end of the column leaves behind a visible residue of hydrocarbon. The total volume collected at the lower end, from

TABLE I

DETERMINATION OF TRANSPORT-FACTORS (T) OF SEVERAL HYDROCARBONS IN SEVERAL DEVELOPERS USING SILICAGEL (DAVISON THROUGH 200) AS ADSORBENT

Hydrocarbon	Developer	Column			Volume of developer used in ml	T g/ml
		weight of gel in grams	length in cm	inner diameter in cm		
n-hexadecane	pentane	105	100.5	1.41	91.9	1.14
n-hexadecene	pentane	101	100	1.38	127.7	0.79
		104	101.5	1.41	131.4	0.79
dodecyl benzene	pentane	53.5	54	1.38	250	0.21
	carbon-disulphide	51.5	50.5	1.38	66.3	0.78
		108	101.5	1.41	141.4	0.76
	carbon tetrachloride	104	101.5	1.41	169.5	0.61
		95	100.5	1.34	150.4	0.63
	chloroform	106	101	1.41	80.8	1.31
α-propyl naphthalene	carbon tetrachloride	51.5	50.5	1.38	269.1	0.19
	chloroform	106	101	1.41	90.5	1.17
	benzene	106	101	1.41	86.3	1.23
1.2-diphenyl propane	carbon tetrachloride	54	56	1.38	979.2	0.06
	chloroform	106	101	1.41	106.0	1.00
	benzene	106	101	1.41	91.4	1.16
anthracene	chloroform	102.4	100.5	1.41	99.5	1.03
	benzene	108	101.5	1.41	87.9	1.23

References p. 679.

the moment the solution is introduced until the first quantity of hydrocarbon appears, is measured. The weight of the gel contained in the column has been determined previously.

The transport-factors of five hydrocarbons which may be considered as representatives of different types of hydrocarbons occurring in natural or synthetic oils have been determined in different developers.

The results are listed in Table I.

The considerations and formulae mentioned in the preceding pages have been checked with a mixture of five hydrocarbons *viz.*, n-hexadecane, n-hexadecene, dodecyl benzene, α-propyl naphthalene and 1,2-diphenyl propane. The developers subsequently used were pentane, carbon tetrachloride and chloroform.

In connection with results described in the literature silicagel has been chosen as adsorbent.

The experiments have been carried out with a silicagel column of 2950 mm length, inner diameter 14 mm, containing 306 grams of Davison silicagel "through 200 mesh". The interstitial volume of the column is 310 ml. This is equal to the volume of the previous developer which is collected at the bottom of the column after introduction of the following developer at the top.

The column has been wetted previously with pentane.

Each of the substances has been prepercolated to check its purity. Intake 500 mg of each of the hydrocarbons. The total mixture of hydrocarbons (2500 mg) is diluted with pentane up to 15 ml. This sample is introduced into the column.

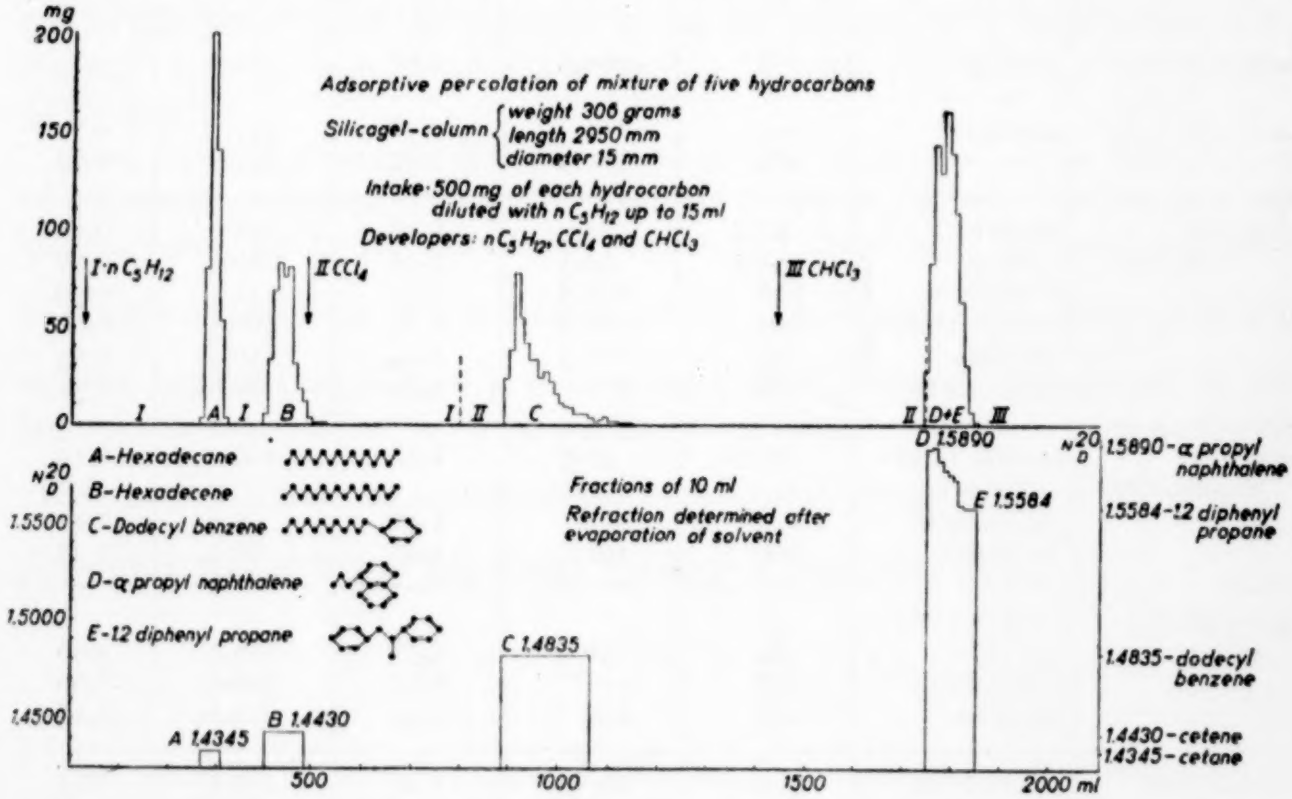


Fig. 1

TABLE II

(to be used in combination with Fig. 1)

"CHROMATOGRAM" OF A MIXTURE OF FIVE HYDROCARBONS USING THREE DEVELOPERS. V = VOLUME OF SOLVENT COLLECTED AT THE BOTTOM OF THE COLUMN AFTER INTRODUCTION OF THE SAMPLE

V	Solvent	Residue	Remarks
0–260 ml	pentane	none	
260–320 ,,	pentane	pure hexadecane	
320–390 ,,	pentane	none	
390–520 ,,	pentane	pure hexadecene	
480 ,,	—	—	CCl_4 added at the top
520–790 ,,	pentane	none	
790–880 ,,	CCl_4	none	
880–1140 ,,	CCl_4	pure dodecyl benzene	
1140–1740 ,,	CCl_4	none	
1440 ,,	—	—	$CHCl_3$ added at the top
1740–1750 ,,	$CHCl_3 + CCl_4$	pure α-propyl naphthalene	
1750–1760 ,,	$CHCl_3$	pure α-propyl naphthalene	
1760–1810 ,,	$CHCl_3$	mixture of α-pr.naphthalene and 1,2-diphenyl propane	
1810–1850 ,,	$CHCl_3$	pure 1,2-diphenyl propane	
1850–.... ,,	$CHCl_3$	none	

TABLE III

COMPARISON OF VOLUMES OF DEVELOPERS FOUND AND CALCULATED

Substance	Volumes of developers added at the top in ml					
	pentane		carbon tetra chloride		chloroform	
	found	calc.	found	calc.	found	calc.
hexadecane	260	268	—	—	—	—
hexadecene	390	387	—	—	—	—
dodecylbenzene . . .	480	[1]	400	418[2]	—	—
α-propyl naphthalene .	480	[3]	960	[1]	300	295
1,2-diphenyl propane .	480	[3]	960	[1]	320	328

[1] The volume found is used to calculate the volume in the second next column.

[2] Using the transport-factor of 0.62 being the mean of 0.61 and 0.63 (Table I).

[3] The transport-factor of α-propylnaphthalene and 1,2-diphenyl propane in pentane have not been determined exactly owing to their very small values, which are estimated to be smaller than 0.01. Consequently the volume of pentane used has been neglected.

The liquid emerging at the bottom of the column is collected at a rate of 1 ml per minute. Fractions of 10 ml have been sampled and heated on a steam bath to evaporate the solvent until the weight of the residu remains constant. The refractive index of the residue is measured with an Abbe refractometer.

Of each hydrocarbon about 98% is recovered. Separate experiments showed that at least 1 % of the original quantity of hydrocarbons is lost owing to the rather rough method of evaporation. Thus the quantity of material which may be retained in the column is less than 1 %.

The results are represented in Fig. 1 and are summarized in Table II.

Table III gives a summary of the volumes of developers which actually have been introduced into the column before a certain substance appears at the bottom of the column and the volumes which should have been introduced according to the calculations using the transport factors of Table I.

DISCUSSION

There is a fair agreement between the volumes found and the volumes calculated.

The separation of α propyl naphthalene and 1,2-diphenyl propane is not complete. A longer column or another developer will be necessary.

General conclusions will not be deduced yet, because the quantity of experimental material is still very small. This series of experiments will have to be extended to include other types of hydrocarbons. Next, several groups of closely related hydrocarbons will have to be investigated.

The results obtained have demonstrated already that a series of developers may be more useful than a single developer. Further it has become evident that there is a good chance of a method being developed according to which more detailed information may be gained concerning the composition of mixtures of high-boiling hydrocarbons.

SUMMARY

A survey of the application of chromatographic analysis to mixtures of hydrocarbons has been given. An empirical constant called "transport factor" has been introduced. It is defined as the ratio of the weight of adsorbent contained in a certain column to the volume of developer necessary to transport the front of the adsorption band of a certain substance from the top of the column to its lower end. The transport factors on silicagel of five hydrocarbons in combination with several developers have been determined. A separation of a mixture of five hydrocarbons has been carried out using a series of three developers.

The experimental "chromatogram" and the chromatogram calculated with the aid of the transport factors are in close agreement. In this way the transport factor may even serve as a means of identification.

RÉSUMÉ

On présente une revue d'analyses chromatographiques appliquées aux mélanges d'hydrocarbures.

Une constante empirique nommée le "facteur de transport" a été introduite. Ce facteur est défini comme "rapport entre le poids de l'absorbant contenu dans une certaine colonne et le volume du développant qui est nécessaire pour transporter la bande d'absorption d'une certaine substance du bout supérieur au bout inférieur de la colonne".

On avait déterminé le "facteur de transport" sur silicogel pour 5 hydrocarbures combinés avec des développants variés. Une séparation de 5 hydrocarbures dans un mélange a été exécutée en utilisant une série de 3 développants.

Le chromatogramme obtenu par expérience et celui calculé à l'aide des "facteurs de transport" s'accordent parfaitement.

De cette façon, le "facteur de transport" peut même servir comme moyen d'identification.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Übersicht der Anwendung der chromatografischen Analyse auf Kohlenwasserstoffgemische wird gegeben. Eine empirische Konstante, die "Transportfaktor" genannt wird, wurde eingeführt. Sie wird als das Verhältnis des Gewichtes des Adsorbens, das in einer gewissen Kolonne enthalten ist, zum Entwicklervolumen, das nötig ist, um den Kopf des Adsorptionsbandes einer gewissen Substanz vom oberen zum unteren Ende der Säule zu transportieren, definiert. Die Transportfaktoren bei Silikagel von fünf Kohlenwasserstoffen wurden bei Kombination mehrerer Entwickler bestimmt. Eine Trennung eines Gemisches von fünf Kohlenwasserstoffen wurde unter Benutzung einer Serie von drei Entwicklern ausgeführt.

Das experimentelle "Chromatogramm" und das mit Hilfe der Transportfaktoren berechnete Chromatogramm stimmen innerhalb enger Grenzen überein. Auf diese Weise können die Transportfaktoren sogar zur Identifizierung dienen.

REFERENCES

[1] L. ZECHMEISTER AND L. VON CHOLNOKY, *Die chromatographische Adsorptionsmethode*, Julius Springer, Vienna 1937.
H. K. STRAIN, *Chromatografic adsorption analysis*, Interscience Publ., Inc., New York 1943.
T. J. WILLIAMS, *An introduction to chromatography*, Blackie and Son, London 1946.
[2] A. J. P. MARTIN, *Endeavour*, 21 (1947) 21.
[3] A. WINTERSTEIN AND K. SCHÖN, *Z. physiol. Chem.*, 230 (1934) 139, 146.
[4] B. J. MAIR AND J. WHITE, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 15 (1935) 51.
[5] CH. B. WILLINGHAM, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 22 (1939) 321.
[6] B. J. MAIR AND F. FORTIATI, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 32 (1944) 151.
[7] B. J. MAIR, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 34 (1945) 435.
[8] N. C. TURNER, *Petroleum Refiner*, 22 (1943) 98 (140).
[9] G. W. NEDERBRAGT AND J. J. DE JONG, *Rec. trav. chim.*, 65 (1946) 831.

Received April 1st, 1948

DISCUSSION

Dr J. HOEKSTRA (Eindhoven): It is possible to give some general rules as to the best adsorbents to be chosen for the preferential sorption of specific classes of substances; for instance: for acids, for aromatics, for amines, for mono- bi- or trivalent cations?

Reply: The theoretical treatment is not yet so far that a definite choice can be made in advance. For acid-like substances basic properties for the column substance—*e.g.*, alumina—are preferable. For organic substances a trial and error methods has to be applied.

Comments by Mr G. H. BEAVEN (Chester):

1. A very simple application of the adsorption technique that has been used at the Shell laboratory in Thornton on a large preparative scale is the preparation of highly-purified saturated hydrocarbon solvents for ultraviolet spectrophotometric work. The affinity of silica gel for aromatics, olefins and polar compounds generally is so high, compared with its affinity for paraffins and naphthenes, that the purification of commercial saturated solvents is very easy. We use a column 8' in height by 3" in diameter, filled with "below 200 mesh"

silica gel for treating 5 gallon batches of mixed octanes to give a product of spectroscopic purity by one percolation.

2. Work at Thornton on the use of adsorptive percolation on silica gel for the separation, on either an analytical or a preparative scale, of petroleum hydrocarbon mixtures in the mol. wt range 250–600 supports Dr SMIT's views regarding the use of a series of different solvents for development and elution.

As pointed out by Dr TREVOR I. WILLIAMS (London) and other speakers, it is very often essential to use the adsorption percolation method on a purely empirical basis, due to lack of prior knowledge of the behaviour of the sample constituents. In the application mentioned above we normally use isopentane to reduce the sample viscosity and to transport the feebly-adsorbed saturated (paraffins, naphthenes and mixed paraffin-naphthenes) through the column. The process is followed by refractive index and refractive dispersion measurements on the solvent-free eluate. A steam-heated vacuum stripping apparatus is used to remove isopentane from the eluate fractions. For eluting the strongly-absorbed aromatics etc. we have found that carbon tetrachloride followed by acetone gives a substantial degree of separation of the aromatic and polar constituents of the sample into two main fractions which can be used for further adsorptive percolations or other analytical studies.

For the analytical separation of high-molecular weight aromatics and saturates, using a 20 g sample, a repeatability of ± 0.5 % may easily be attained.

A continnous-flow refractometer suitable for use with eluate fractions containing volatile solvents, and with a precision of ± 0.0002 or better would be of very great value for rapid and direct control of the elution process when conducting adsorptive percolation separations in an empirical manner.

ANALYTICAL APPLICATIONS OF RECTIFYING DISTILLATION

by

J. VERHEUS

Research Laboratory of the N.V. De Bataafse Petroleum Maatschappij,
Amsterdam (Netherlands)

The application of the distillation process in analytical investigations includes very simple operations as well as the handling of rather complicated equipment. Sometimes multi-component mixtures, *e.g.*, gasoline fractions, are characterized by their boiling range, determined by distillation in an ordinary distilling flask. In this case the separation of the constituents must be poor. If the data obtained should serve specification purposes a far-reaching standardisation of apparatus and mode of operation is necessary.

From the analytical point of view the identification and determination of the components of a mixture is far more interesting. This requires the isolation of these components in a certain degree of purity, which can often be attained by rectification in a column. The rectification process carried out in batch offers the advantage that quite a number of constituents can be isolated in one operation. This advantage becomes all the more pronounced in the case that the components are isomers or members of a homologous series, which can hardly be separated by other physical or chemical means. To a certain degree the recent developments of RAMAN, infrared and mass-spectrometry have made possible the analysis of mixtures of these kinds without the use of a separation process. In general these methods are less time-consuming than rectification. On the other hand there is as yet a limit to the number of compounds which can be determined simultaneously, so that often use is made of the rectification process for the preparation of the fractions to be analysed. Generally speaking, it seems good practice to carry out the separation to a point at which further analysis of the fractions may be effected by some other method.

The application of the rectification process is hindered by the presence of constituents which cannot be distilled without decomposition even at reduced pressure. If a separation is difficult, or impossible due to the occurrence of azeotropism, a previous separation of another kind — chemical or physical — may yield products which can be readily analysed by rectification. An illustration of this case is the analytical rectification of straight-run gasolines which contain paraffinic, cycloparaffinic and aromatic hydrocarbons. Mixtures of aromatics and saturated hydrocarbons boiling within a narrow temperature range are difficult to separate by rectification. By a method developed in the laboratories of the National Bureau of Standards the aromatics and saturateds can be isolated by means of "chromatographic" adsorption[1]. In this way two samples are obtained which can be split up by rectification into a number of well-defined fractions.

The apparatus in which analytical rectifications are usually performed consists essentially of a boiling flask (still pot), the rectification column proper and a still head provided with a condenser and reflux proportioning device. In the still head the vapour which leaves the top of the column is wholly or partially condensed. In the first case a part of the condensate is returned to the column as reflux, while the remainder is collected in a distillate receiver. Or the whole condensate may be used as reflux, the rest of the vapour being liquefied in a separate distillate condenser. Many improvements have been made in the construction of these and other accessories with the purpose of ensuring correct and smooth operation of the apparatus. Moreover, automatisation has played a large part. In this paper the attention will, however, be drawn mainly to the features of the column proper.

The rectifying action of the column is based on the exchange of matter which takes place between the vapour and the reflux flowing countercurrently. An intimate contact of the phases may be attained in various ways and a multitude of constructions has been described in the literature. The evaluation of the columns aims at determining a few characteristic properties described below, which can be used to predict the performance of a column in a special case and constitute a basis of comparison for different types of apparatus. If a great number of rectifications must be carried out on samples of the same kind it may be worth while to investigate more closely the demands to be made on apparatus and operating conditions. As often as not insufficient information about the composition of the sample is available to follow this procedure, so that a choice must be made between a few columns for general use. Bearing in mind possible limitations with respect to the size of the sample and the time available, this choice is guided by the following considerations:

1. The *operating hold-up* of a rectification column is the amount of material present in the column in the liquid and vapour state under operating conditions. The hold-up is usually reported as the equivalent volume of liquid at room temperature. In batch distillation it has a large influence, the yield of a certain component of the desired purity being dependent on the ratio of the absolute amount of this component contained in the sample to the hold-up of the column. If the value of this ratio is about unity (or less) isolation of the component concerned will in most cases be impossible. In order to obtain a good separation the hold-up should be relatively low. Consequently the size and composition of the sample to be distilled may limit the choice of apparatus with respect to the hold-up.

2. The *separating power* ("efficiency") of a column is an important criterion

for the difference in composition which can be obtained between top and bottom under certain operating conditions. It is expressed as the equivalent number of theoretical (equilibrium) plates by which the same separation could be performed. The minimum number of theoretical plates which is necessary for the separation of two components of a certain degree of purity depends on their relative volatility. For binary mixtures this figure may be found by graphical means (PONCHON[2] or McCABE-THIELE[3] method) if sufficient data on the vapour-liquid equilibrium are available. A simple calculation proposed by FENSKE[4] may be applied for binary systems which obey RAOULT's law. The minimum value of the required separating power thus obtained corresponds to a separation carried out under total reflux, *i.e.*, without any withdrawal of distillate. In actual distillation partial reflux is applied.

3. The *reflux-ratio* is the ratio of the amount of reflux to the amount of distillate. So the minimum value of the required separating power is related to an infinite value of the reflux ratio. As may be seen from the application of the above-mentioned graphical methods the reflux ratio to be chosen depends on the separating power of the column and the difficulty of separation. If the hold-up is relatively small and the separating power of the column high, the reflux ratio determines the concentration of a component in the bottom at which this component cannot be distilled off with the desired degree of purity. For this reason a variable reflux-ratio is sometimes used, the value of which is enhanced as the bottom becomes poorer in the component coming over.

4. The *load* of a column is usually given by the amount of liquid evaporated in the boiling flask per hour. Together with the reflux-ratio applied this figure fixes the time in which the rectification can be performed. Although there is, of course, a tendency to operate a column at the maximum allowable load (*i.e.*, just below its flooding point) it should be remembered that the separating power of certain types of column shows a sharp maximum at much lower values.

The separating power, hold-up and maximum allowable load of a column are features which are determined chiefly by its dimensions and type. For a given type of column the separating power may be improved by an increase in height, which is accompanied, however, by an enlargement of the hold-up. Moreover, too high columns are less desirable from the operational point of view. Increasing the load of a column by increasing the diameter has again an unfavourable influence on the hold-up and often leads to a drop in separating power.

The development of new rectification columns for use in the laboratory aims at the construction of an apparatus combining:

high separating power per unit of length (low value of the Height Equivalent to a Theoretical Plate, HETP),
high allowable load,
low operating hold-up.

Further desirable features are:

low pressure drop (especially of importance in application at low pressures), rapid establishment of a stationary state in the column, construction of corrosion-resistant material.

According to the way in which the contact between vapour and liquid is effected the rectification columns can be divided in a number of classes. A brief review of important representatives should serve to give an idea of the lines of development.

Plate columns. In columns of this type the contact takes place on horizontal bubble-cap or sieve plates. J. H. BRUUN[5] has given a description of an all-glass bubble-cap column provided with one cap per plate. Its chief disadvantage probably lies in the construction of the downspouts for the transport of the reflux. These had to be placed outside the wall of the column. A column developed by H. VAN DIJK[6] does not suffer from this drawback. However, it can be constructed only by an extremely skilful glassblower. The same holds for the all-glass column provided with sieve plates invented by C. F. OLDERSHAW[7]. Sections about one metre long, containing thirty plates, are commercially available, and all accessories needed to build a complete rectification apparatus can be supplied. The column sections have a separating power of about 18 theoretical plates and they are provided with a vacuum jacket for thermal insulation. The maximum allowable load varies with the material distilled, but may in favourable cases be as high as 5 litres per hour. The hold-up of a column section is about 50 ml liquid. As it does not seem recommendable to use smaller diameters than normal (2.5 cm) its application is limited to the analysis of fairly large samples. If these are available the Oldershaw column can often be used with much profit, especially because of its all-glass construction and ease of operation.

Packed columns. In packed columns vapour and liquid are contacted on the surface of the packing material so that the exchange of material between the phases takes place gradually over the whole length of the column. The packing often consists of small solid pieces of a definite shape and size. To ensure a close contact between vapour and liquid the dimensions of the particles should be small in comparison to the diameter of the column, which is filled at random. For analytical purposes columns packed with single-turn helices, introduced by FENSKE[8], have found wide-spread use. This packing consists of one-turn spiral windings and may be made of glass or corrosion-resistant metal. As glass helices are commercially available nowadays, the installation of columns of this type offers no difficulties. For sizes comparable with those of the Oldershaw column the hold-up is of the same order. The separating power may be much higher, especially if small stainless steel helices are used. The maximum allowable load is generally much lower.

Another type of packing frequently used in columns of small diameter consists of spirals fitted snugly to the inner wall of the tube. The Heli-Grid packing developed by W. J. PODBIELNIAK[9] is a highly perfected specimen of this kind. A column with an inside diameter of 1.1 cm and a length of 35 cm is reported to have a separating power equivalent to 75 theoretical plates at a load of 0.1 l per hour. The hold-up is only a few ml. Although the extremely high figures for the separating power of the Heli-Grid packing claimed by PODBIELNIAK could not be confirmed by C. B. WILLINGHAM AND F. D. ROSSINI[10], these investigators praise its outstanding features.

Rotary columns. In columns of this type the reflux runs down the inner wall of a cylindrical tube. The ascending vapour is brought into a state of high turbulence by means of a rotor with the purpose of promoting the mass transfer between the phases. In this way a relatively high separating power can be obtained whilst the holdup of the column is kept at a low figure. Columns of the spinning-band type, introduced by S. D. LESESNE AND H. L. LOCHTE[11], are frequently used for the analytical rectification of small samples. In the laboratories of the National Bureau of Standards an extensive investigation has been made into the properties of a rotary concentric tube distilling column[12]. Rectification takes place in an annular space formed by the inside surface of the stationary outer cylinder and the outside surface of a rotating, closed, inner cylinder. Using a slit about 1 mm wide and a rotor with an outside diameter of about 7.5 cm, a separating power of 62 theoretical plates per metre length was found at a load of 3 l per hour. The speed of rotation was 4000 r.p.m. Under these conditions the hold-up is 17.5 ml. The pressure drop too, is favourable (as low as 2 mm Hg).

In our opinion columns of the rotary type deserve full attention for application in analytical work. Their development for use in vacuum rectification may lead to considerable progress in this field.

In order to get a general impression of the merits of rectification columns for analytical use, the value of a characterization factor introduced by PODBIELNIAK can be taken into consideration. In this factor the separating power, the load and the hold-up are combined:

$$A = \frac{\text{separating power} \times \text{load}}{\text{hold-up}}$$

In the following table an estimate is given of the value of A for various types of columns:

Type of column	A, hr^{-1}
Single-turn helices packing	500–1 000
Oldershaw	1500
Podbielniak Heligrid . . .	2 000–3 000
Rotary	4 000–10 000

Although the value of A does not decide the applicability of a column in a special case, the progress made in the development of apparatuses for analytical rectification is clearly demonstrated by its use.

References p. 686.

SUMMARY

In this paper the possibilities and limitations of analytical rectification are briefly discussed. Some characteristic properties of rectification columns are mentioned in connection with the problem of choosing the most appropriate apparatus for a given type of analysis. A few details are given of important representatives of the groups of plate, packed and rotary columns.

RÉSUMÉ

Dans cet article les possibilités et les limitations de la rectification analytique ont été brièvement discutées. Quelques propriétés caractéristiques des colonnes de rectification sont mentionnées en relation avec le problème de la sélection de l'appareil le mieux approprié à un type d'analyse donné. Quelques détails sur les importants groupes représentatifs de colonnes à plateaux, à garniture et rotatives ont été également indiqués.

ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Artikel werden die Möglichkeiten bzw. Einschränkungen der Analysen-Rektifikation kurz besprochen. Einige charakteristische Eigenschaften der Rektifikationskolonnen werden in Zusammenhang mit der Frage der Auswahl des Apparates, welcher für eine gegebene Analysenart am meisten geeignet ist, erwähnt. Einige Einzelheiten über die bedeutenden typischen Gruppen von Bödenkolonnen, Kolonnen mit Packung und rotativen Kolonnen werden ebenfalls angegeben.

REFERENCES

[1] B. J. Mair, A. F. Forziati, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 32 (1944) 165.

[2] See G. A. M. Diepen, G. Meyer, *Chem. Weekblad*, 44 (1948) 57.

[3] W. L. McCabe, E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1925) 605.

[4] M. R. Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1932) 482.

[5] J. H. Bruun, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 224.

[6] H. van Dijk, *Thesis*, Leiden, 1935, p. 95.

[7] C. F. Oldershaw, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 265.

[8] M. R. Fenske, D. Quiggle, C. O. Tongberg, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1932) 408.

[9] W. J. Podbielniak, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 639.

[10] C. B. Willingham, F. D. Rossini, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 37 (1946) 15.

[11] S. D. Lesesne, H. L. Lochte, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 450.

[12] C. B. Willingham, V. A. Sedlak, F. D. Rossini, J. W. Westhaver, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 706.

Received April 7th, 1948

DISCUSSION

Dr G. Hallie (Geleen):

1. Have you any experience with rotary columns? It would seem that their handling involves a difficult technique.

2. Have you experience with the Podbielniak Heligrid column? Can columns with Heligrid packing be obtained separately or must the apparatus be bought as a whole?

Replies:

1. I habe some experience with columns of the spinning band type, but I am not familiar with the new column of the Bureau of Standards. The operation of rotary columns is not necessarily more difficult than that of other types of efficient columns. Their construction, however, may present mechanical problems which are not easily solved.

Dr W. M. Smit (Amsterdam): I have developed an efficient analytical column using a brush (diam. 1.5 cm) as a rotating device. The hold-up per theoretical plate is as low as 0.05 ml.

2. I have never worked with Heligrid columns and cannot say whether loose parts are sold to people who do not possess one of Podbielniak apparatuses. The Bureau of Standards uses Heligrid-packed columns in equipment of their own design.

THERMAL DIFFUSION AS A METHOD FOR THE ANALYSIS OF HYDROCARBON OILS

by

H. KRAMERS AND J. J. BROEDER
Research Laboratory of the N.V. De Bataafse Petroleum Maatschappij,
Amsterdam (Netherlands)

INTRODUCTION

Thermal diffusion is the phenomenon, that a temperature gradient in a mixture which may be gaseous, liquid or solid, gives rise to a concentration gradient of the constituents. It is determined by the ratio of the so-called coefficient of thermal diffusion and that of the normal diffusion. This ratio is very susceptible to the properties of the components mixed, so that even in mixtures of isotopes partial separation will occur.

The simple effect, mentioned above, is too small, to be of practical importance if not multiplied several times. The arrangement for this multiplication was developed in 1938 by CLUSIUS AND DICKEL. The mixture of liquids, to be separated is contained between two vertical walls of different temperatures. The difference in density of liquid at the warm and at the cold wall gives rise to a convective flow (which must be laminar) in the vertical direction. A component of the mixture, which tends to enrich at the cold side will be concentrated in the reservoir at the lower end of the walls. For another component, which tends to enrich at the warm wall the opposite will occur and this component will be concentrated in the reservoir at the top of the walls.

The convective flow turning back in the reservoirs tends to neutralise the concentration gradient, causing equilibrium to be reached after a sufficiently long time. In a mixture of many hydrocarbons, the components of thermal diffusion will arrange themselves along the height of the column according to their tendency to enrich at the bottom (resp. top).

Since no column has infinite separating power, the transition between two successive constituents will always be continuous. Moreover, in the case of hydrocarbon oils of not too low a molecular weight, so many components are present that the properties of the liquid only gradually change along the height of the column.

In order to obtain these thermal diffusion fractions in practice the contents of the column are slowly drawn off, the drawing-off rate being kept very low to prevent remixing.

SELECTING PRINCIPLES

The selecting principles, *i.e.*, those principles which govern the separation by thermal diffusion, are known very well for gases, but this is not the case for liquids and in particular liquid hydrocarbons.

For gases the thermal diffusion effect has been predicted independently by ENSKOG AND CHAPMAN, starting from the kinetic theory of gases and has the following selecting principles:

1. Of two kinds of molecules having the same size, those with the greater mass concentrate in the low temp. region (*e.g.*, isotopes).

2. Of two kinds of molecules with equal mass, those having the greater size concentrate in the low temp. region (*e.g.*, N_2–CO).

3. The effect is largest for elastic spheres and decreases as the molecules become "softer", that is as the exponent of the repelling forces diminishes. On the other hand, by measuring the thermal diffusion effect a reliable value of this component can be found.

4. For Maxwellian molecules, repelling each other according to the inverse fifth power of their distance, the thermal diffusion effect disappears.

CHAPMAN's theory proves that for suspended particles the thermal diffusion effect is caused by the variation of mobility with temperature and to a less extent by their size or shape. In mixtures of liquids too the thermal diffusion effect is caused by the temperature dependence of the mobility of the constituents.

The most satisfactory theory for liquids is that based on the cage model of a liquid, which assumes the molecule to be enclosed in a hole in which it has a certain freedom of movement. For jumping out of the hole an activation energy is needed. In a mixture of non-uniform temperature this energy has not the same value at the point of departure as at the point of arrival which causes a net transport of a given kind of molecules in the direction of the temperature gradient. From considerations according to this cage model follow conclusions, which indicate roughly what principles govern thermal diffusion in, say hydrocarbon mixtures.

In the following items the compounds enriching at the cold side are:

1. Of substances with equal boiling points, generally those with the smaller molecular volume (though this statement is in general disputable it will be true in the special case of an azeotropic mixture where the activation energies for leaving the hole are equal for both components).

2. Of substances with nearly equal boiling points and molecular volumes (isomers) — those with the smaller surface areas (branched compounds).

3. Of substances with equal molecular volume or surface — those having the higher boiling points.

4. Of a homologous series — those having the greatest number of C-atoms, for the difference in activation energy between the point of departure and that of

arrival increases with the number of C-atoms. The more C-atoms are present, the smaller this increment per additional C-atom becomes.

5. Of isotopes — the heavier, for they have a slightly higher boiling point and smaller volume than the lighter ones.

From this, we may infer that in liquids, not as in gases the molecular mass (or size), but rather the energetic interaction and, to a lesser extent, the size or form of the molecules determines the separation effects.

THERMAL EFFICIENCY

In the thermal diffusion process the large consumption of energy is fundamentally linked up with the effect itself. Consequently the thermal efficiency, defined as

$$\frac{T \times (\text{entropy difference between initial and final state})}{\text{energy consumption}}$$

is much smaller than that encountered in the usual separation methods and it is nearly independent of the dimensions of the apparatus in which the separation is brought about. The order of magnitude of thermal efficiency is 10^{-7}, which compares unfavourably with that of the more current physical separation processes. Still thermal diffusion has its points of favour for separations, which cannot be carried out otherwise.

EXPERIMENTAL RESULTS

Experiments with a number of binary mixtures and one ternary mixture, using eight liquid hydrocarbons in all, showed that an arrangement according to their tendency to enrich at the bottom was possible. This fact suggested that the thermal diffusion effect is mainly determined by the properties of the constituents of the mixture and not by the properties of the mixture itself. This is supported by the fact, that the greater the "distance" between the two liquids in the series the greater the separation. When a separation factor S is chosen adequately we may, on the strength of all S data for a special column, assign to each liquid a place on a "log S"-scale roughly indicating their relative positions on this scale. The differences between two arbitrary "log S" values are a relative measure of the separation of the corresponding liquids. In Table I "log S" has been chosen zero for nonane; as the tendency to enrich at the bottom end of the column becomes greater, "log S" increases.

Table I also contains the boiling points (T_b) and molecular volumes (V_m).

In comparing these results with the conclusions mentioned in the part: selecting principles for liquids 1 to 4, we see that a general agreement exists as to the sign of the thermal diffusion effect. For instance, the effect with nonane-isopropylnaphthalene may be ascribed to the higher boiling point or cohesion energy of the

TABLE I

	"log S"	T_b(°K)	V_m(ml)
n-nonane	0	424	178
n-hexadecane	0.8–	563	292
2.2.4-trimethylpentane (iso-octane)	0.8^+	372	165
xylene	1.7–	412	122
ethylcyclohexane	1.7^+	405	142
p-cymene	2.2	450	156
isopropylnaphthalene	3.1	537	173
α-methylnaphthalene	3.2	513	139

latter. That the rules do not apply rigorously can be seen from the positions of iso-octane and xylene, which then would be expected to have a higher and lower position respectively in the list.

In all, these experiments have shown that the sequence of separation for hydrocarbons generally will be: light normal paraffins, heavy normal paraffins, branched paraffins, naphthenes and monocyclic aromatics, bicyclic aromatics. The separation effect according to structural type is greater than that according to molecular weight. The latter effect will be of no importance in narrow distillate fractions. It is to be noted that the separation effects for paraffin/isoparaffin and paraffin/naphthene are of the same order of magnitude, as those for paraffin/aromatics.

Azeotropic mixtures can as well be separated as other mixtures. The following examples may be given:

Cyclohexanol (5.5 mol %, 4.8% by vol)/*p-xylene.*

Already after two hours of thermal diffusion the top and bottom concentrations remained constant at 3.4 and 8.6% by volume. The short establishing time indicates only a slight effect.

Cyclohexanol (76 mol %, 69% by vol)/*p-cymene.*

TABLE II

CYCLOHEXANOL CONC. (% BY VOL)

Time (h)	Top	Bottom
0	69	69
2	54	96
4	50	> 99

In both cases cyclohexanol concentrates at the cold side. This can be explained by its small molecular volume ($V_m \simeq 105$ ml) as compared with xylene and cymene (122 and 156 ml resp.). The effect with cymene is much greater than with xylene, so in this respect xylene acts as if it were the heavier of the two. This is contrary to the experience with pure hydrocarbons (*viz.*, Table I).

As to the separation of paraffins and naphthenes, a run with a mixture consisting of equal parts by volume of n. hexadecane and di-sec.-butyldecalin showed that after seven days a fairly complete separation had taken place, as about 80% of both compounds of more than 95% purity was recovered. This could be concluded from a graph in which were plotted the refractive indices of 20 fractions vs. percentage by volume drawn off from the separating column. The trend of the refractive index in the region 60–85% di-sec.-butyldecalin suggests even that this substance was not pure, but possibly a mixture of isomers.

Experiments with an oil fraction before as well as after total hydrogenation showed that a considerable separation according to rings per molecule was effected and though it is not permitted to say that the separation has taken place according to the number of rings only, thermal diffusion has been able to extend the knowledge on the distribution of rings to a considerable extent. It seemed that thermal diffusion is rather indifferent towards saturated or unsaturated rings.

SUMMARY

Thermal diffusion and the method by which the single effect can be multiplied and be made applicable to the analysis of hydrocarbon mixtures, are described.

The selecting principles for gas mixtures and those for liquid mixtures, according to the "cage-model" are mentioned. Experiments with synthetic mixtures of liquid hydrocarbons generally confirmed these principles. The order of magnitude of the thermal efficiency and the experimental results for a distillate fraction of natural hydrocarbon mixtures are given.

RÉSUMÉ

On donne une description de la diffusion thermique et de la méthode par laquelle l'effet peut être multiplié, l'appropriant à l'analyse de mélange d'hydrocarbures. Les principes de séparation pour les mélanges gazeux et pour ceux des liquides, selon le modèle dit "de la cage" sont mentionnés. Les expériences avec des mélanges synthétiques d'hydrocarbures liquides confirment en général ces principes. L'ordre de grandeur du rendement thermique et les résultats expérimentaux obtenus avec quelques fractions de distillation des mélanges naturels d'hydrocarbures, sont mentionnés.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Beschreibung der Thermodiffusion und der Methode, mit deren Hilfe die Wirkung vervielfacht und für die Analyse der Kohlenwasserstoffgemische angewandt werden kann, wird gegeben. Die Grundsätze der Trennung der Gasgemische sowie der Flüssigkeiten nach dem sogenannten "Käfigmodell" werden erwähnt. Es hat sich erwiesen, dass im allgemeinen die mit flüssigen synthetischen Kohlenwasserstoffgemischen ausgeführten Experimente diese Grundsätze bestätigen. Die Grössenordnung des thermischen Nutzeffektes und die mit einigen Distillationsfraktionen der natürlichen Kohlenwasserstoffgemische erzielten experimentellen Resultate werden erwähnt.

REFERENCE

S. R. DE GROOT, L'Effet Soret, *Thesis*, Amsterdam 1945.

Received April 7th, 1948

DISCUSSION

Dr J. **Hoekstra** (Eindhoven): Is the method applicable only for mixtures of low-molecular substances with low viscosities or also for substances with high viscosities?

Mr J. J. **Broeder**: Working at higher temperatures, one can use mixtures of all substances that can be brought into the liquid state without decomposition. It should be possible, for instance, to apply thermal diffusion on asphalts (bituminous substances).

Dr J. J. **Smittenberg** (Amsterdam): Could you give an estimation of the energy required for the thermal diffusion process?

Mr J. J. **Broeder**: The energy-efficiency of the process is extremely low: in the order of 10^{-7}. A point of favour, however, for thermal diffusion in comparison with some other separation methods is that it needs no special attention during the process.

Dr J. J. **Smittenberg**: Industrial application of the process in therefore highly improbable?

Mr J. J. **Broeder**: In general, yes. Only in cases where heat-energy is very cheap or when one has to get rid of it, there may be possibilities for industrial application.

COLORIMETRIC AND PHOTOMETRIC ABSORPTION ANALYSIS

by

D. J. COUMOU

Research Laboratory of the N. V. De Bataafse Petroleum Maatschappij,
Amsterdam (Netherlands)

I. INTRODUCTION

Among optical methods of analysis chemical colorimetry has become an important means in analytical chemistry. In physics, the term *colorimetry* indicates the measurement of colours as such and their expression in any system of colour specification, *e.g.*, the I.C.I.-system. This may be very important in several branches of chemical industry, but this "colorimetry" cannot be regarded as chemical analysis. Colorimetric analysis does not aim at determination of *colour*, but at a determination of *quantities* and *concentrations*. This dual meaning of the term "colorimetry" should be carefully borne in mind.

Colorimetric analysis can be applied to coloured solutions or to substances which give a coloured solution when a second substance is added. In the course of time several reagents have been found, which give a sufficiently stable colour with metal ions or acid radicals. Procedures for carrying out the reactions necessary to obtain such coloured solutions are described in detail in several original publications and compiled in some handbooks (*e.g.*,[5-9]). Several colorimetric analyses have a far greater sensitivity than chemical methods of analysis, so that micro quantities of substance can be measured. Many metal ions, for instance, can be determined with the aid of a suitable reagent in concentrations of about 1 microgram pro ml, with an accuracy of better than 1 %. In general these analyses can be carried out in a very short time.

2. BEER'S LAW

The possibility of colorimetric analysis is subject to the dependence of the absorption of light on the concentration of the absorbing solute. For monochromatic radiation and dilute solutions this dependence is governed by the law of LAMBERT-BEER:

$$-{}^{10}\log T = E = k\,c\,d \qquad (1)$$

where

T = transmission of the solution in depth of layer d
c = concentration of the light-absorbing substance.

E is called the *extinction* or the *optical density* of the solution, E/d is the extinction coefficient, k the specific extinction coefficient. If c is expressed in mol/l, k is the *molecular* or *molar extinction coefficient;* k is a function of the wave length of the light used and is at a maximum when the absorption band in the transmission curve is at a minimum.

Deviations from this law may occur in cases where a change in concentration is accompanied by a change in constitution, *e.g.*, dissociation, association or solvatation of the dissolved molecules. If — as is done in several measurements — no monochromatic light, but a radiation from a certain range of wave lengths is used, the effective extinction coefficient is a mean value over this spectral range. Often this value is not constant either, but depends more or less on the total transmission.

3. COLORIMETRIC ANALYSIS

At present the term "*colorimetric analysis*" is especially used to indicate the original form of such an analysis, in which the *colour* of the solution is compared with a number of standards. The simplest procedure is to employ as standards a number of solutions of the substance under test in known concentrations.

Another method is to compare glass standards with a solution of analogous hue in a *colour comparator*. For a given analysis these standards should first be calibrated.

In measurements in which both colour and brightness are matched by changing the depth of layer either of the standard solution or of the solution under measurement a precision of a few per cent can already be obtained. The different types of *Duboscq colorimeters* as well as the *wedge-cell colorimeters* are built on this principle. Illumination usually takes place with white light; sometimes a colour filter with complementary hue to that of the solution is placed in the light beam. At equal transmission, the extinction coefficient is the same for both solutions and the concentration of the unknown solution is calculated from BEER's law. On account of the rapid method of measuring with simple and cheap instruments, this type of colorimetric analysis is very attractive in all those cases where no great accuracy is required. Sufficient stability of the standard solutions during a long time is necessary.

4. PHOTOMETRIC ABSORPTION ANALYSIS

Colorimetric analysis can be carried out with higher precision by direct photometric measurement of the *transmission* or the extinction of a solution of unknown concentration. Several instruments have been constructed in which this principle has been worked out. They all possess some kind of photometer, with which first the brightness in a light beam is measured through a cell containing a blank (*e.g.*, the pure solvent) and thereafter through a cell of the same thickness, containing the solution. In addition they possess an equipment enabling these measurements to be made in a narrow spectral range. If a *monochromator* is used for this purpose, the complete apparatus is called a spectrophotometer. If *colour filters* are used, it is called a filter photometer, sometimes "abridged spectrophotometer", absorptiometer, or simply "colorimeter". There is no essential difference between these two types of instruments.

In photometric absorption analysis the instrument should first be calibrated with a number of solutions of known concentration. At a linear relationship between extinction and concentration according to BEER's law (1) the slope of the straight line is given by the coefficient k. With a greater k-value the same variation in concentration gives a larger variation in extinction. Thus the greatest accuracy is obtained at the maximum absorption. This proves the importance of a narrow spectral range: only the light that is really absorbed by the liquid should be measured. If BEER's law is not valid, either on account of the properties of the solution (Section 2) or because of too wide a spectral range, a calibration curve can be made.

In many analyses literature values of the extinction coefficient can be used. However, one should be prepared for disturbing effects of a chemical nature (impurities of reagents, presence of interfering constituents, etc.). Filter photometers present the possibility of inequality of the filters, also in the same type of apparatus. It is therefore advisable to make one's own calibration, which can be done very quickly.

Mixtures can be analysed by measurement in as many wave lengths as there are components. In colorimetric practice this analysis will be limited to mixtures of two substances, using two spectral ranges. Total extinction is equal to the sum of the extinctions due to each of the components. Thus two equations are obtained with the two unknown concentrations and four different extinction coefficients (for both components in each of both spectral ranges). These coefficients should be determined separately in solutions of known concentration.

Transmission measurements in photometric absorption analysis are performed with a) *visual*, and b) *photoelectric* photometers. The importance of absorption spectrography, in which the transmission is determined with the aid of the photographic plate, has been decreasing in the last few years. For the sake of completeness we mention the Moll absorptiometer, in which the intensities of radiation are measured with a thermopile.

5. MONOCHROMATORS AND FILTERS

For a narrow spectral range the use of a monochromator is necessary. *Prisms* as well as *gratings* are applied to form the spectrum. The band width of the spectral range depends on the construction of the instrument, the dispersion of the prism, and the width of the slits. Generally these widths can be varied. We give the following examples: The Coleman Universal Spectrophotometer No. 11 has 35 mμ total bandpass; in Model No. 10 a minimum bandpass of 2.5 mμ can be obtained. In grating monochromators there is a possibility of stray light from other wave lengths.

In the case of colour filters the *half-intensity width* is often mentioned. In Table I we give these values for some fi-Slters of the Zeiss Pulfrich photometer. Of course the total bandpass is larger (*e.g.*, S 57–45 mμ; S 47–70 mμ). These filters therefore give an essentially wider range than can be applied with a monochromator. However, the Lumetron Photo-electric Colorimeter, Model 402 E, is supplied with 14 colour filters of approximately 30 mμ bandpass, covering the whole visible spectrum. In combination with a discharge lamp monochromatic light of a single spectral line can sometimes be employed in filter photometers.

TABLE I

S	Half-int. width
66	31 mμ
57	18 ,,
50	26 ,,
47	24 ,,

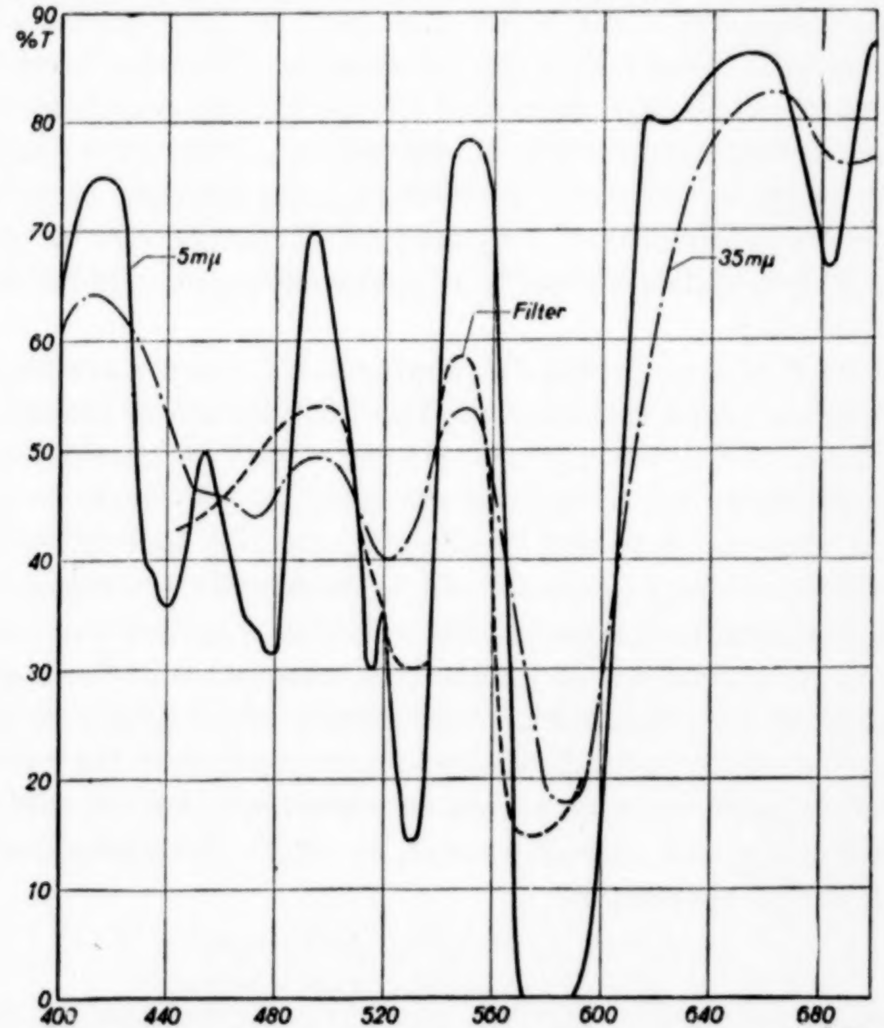


Fig. 1. Transmission curve, measured with several bandwidths

For the exact determination of a transmission curve a spectrophotometer is preferable. Fig. 1* shows the differences between the curves obtained with a band-width of 5 mμ, of 35 mμ, and with a filter photometer (no particulars of the filters are indicated). Transmission measurement gives a mean value over the spectral range. As a consequence, both the minima and the maxima are smoothed with a wider range of wave lengths.

---

* Derived from MELLON[15].

The determination of such a complete absorption curve may be of interest in constitution questions, in quantitative analysis it will seldom be necessary. Instability of the substance examined can be noted from the change in the shape of the absorption curve. Moreover in colorimetric determinations an absorption curve as in Fig. 1 seldom appears. Usually there is a broad absorption band and the analysis can be made with the larger spectral ranges of a filter photometer.

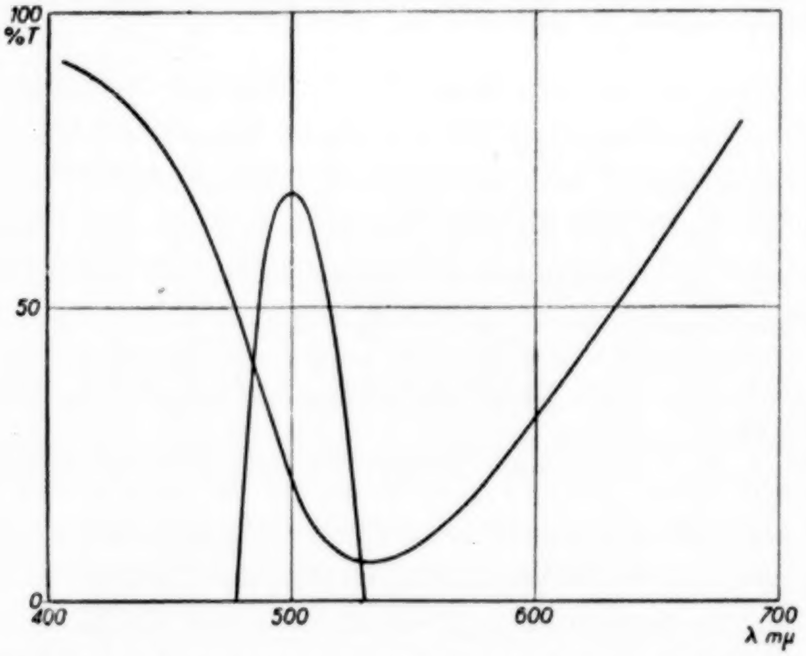


Fig. 2. Filter transmission falling over a steep part of the transmission curve of a solution

Here, too, within the precision of the measurement, a linear relationship between extinction and concentration is generally found. However, this does not hold, if a steep part of the absorption curve of the liquid falls in the transmission range of the filter (Fig. 2).

6. VISUAL PHOTOMETERS

Although in future perhaps more and more photoelectric instruments will be used, several visual photometers are still regularly employed in photometric absorption analysis. The principle of all these instruments is to bring two light beams from a common light source in one field of view, observed by the human eye. The light intensity in one of these beams is influenced by the absorption of the solution; the intensity in the other beam can be regulated by means of

a. a polarisation equipment (König-Martens-, Hilger-Nutting-, Bausch a. Lomb-spectrophotometer; Leifo-filter-photometer);

b. a variable rotating sector;
c. a variable aperture (Zeiss-Pulfrich photometer);
d. a neutral density wedge; this should, however, first be calibrated by one of the absolute methods a-c.

After photometric matching the transmission or the extinction can be read on the regulation apparatus.

As it is possible to regulate the light beam used for comparison with a greater precision than the contrast sensitivity of the eye, this factor governs the reproducibility of matching the intensities. In favourable circumstances the *contrast sensitivity* $\frac{dI}{I}$ can amount to about 1 %. This is only valid in the middle of the visible spectral range, and largely depends on subjective factors (*e.g.*, fatigue of the observer). Moreover it decreases considerably at the ends of the visible spectrum.

From the contrast sensitivity the relative error in extinction, and thus also that in concentration, can be calculated:

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc}{c} = \frac{0.434}{E}\frac{dI}{I}.$$

The precision thus increases with increasing concentration. Table II shows the values of $\frac{dc}{c}$ for $\frac{dI}{I} = 1\,\%$. It is advisable to measure at concentrations with E = about 1.0; at greater absorption the intensity mostly becomes too low and the contrast sentitivity then also decreases. Under the most favourable conditions a precision of about 0.5 % can be obtained.

TABLE II

E	$\frac{dc}{c}$
0.3	1.4 %
0.7	0.6 %
1.0	0.4 %

Visual photometers have reached a high degree of optical perfection, and they are simple and easy to use. The double beam principle makes the results independent of fluctuations in the light source. In filter photometers (Leifo, Pulfrich) rather narrow spectral ranges can be employed when applying high intensity sources. A disadvantage in these instruments is the colour difference between the two parts of the field of view, when the transmission curves of filter and liquid are situated as in Fig. 2. This causes considerable diminution in contrast sensitivity and thus in the precision of the measurement.

7. PHOTOELECTRIC PHOTOMETERS

In photoelectric photometers the disadvantages of the subjective influences of the observer and the defects of the human eye are eliminated. In addition, photoelectric measurements can be made beyond the visible spectral range. With suitable radiation sources and instruments (monochromator with quartz prism, quartz liquid cells) transmission can be measured of *ultraviolet radiation*, and several analyses are possible on substances with absorption bands in the ultraviolet region of the spectrum (vitamins, hydrocarbons, complex organic molecules). So photometric absorption analysis, in which the *colour* of the solution no longer plays a part, covers a much wider scope than pure colorimetric analysis.

Photoelectric photometers are supplied with *photocells* either of the *barrier-layer type* (generally selenium cells) or of the *photo-emissive type* (*photo tubes*). The first mentioned cells are widely used on account of the possibility of measuring directly the generated current by means of a galvanometer or micro-ammeter. The photocurrent is, within a limited range, only proportional to the luminous flux on the cell surface for a low value of the external resistance. Moreover the cells show phenomena of fatigue and lag.

Phototubes require an auxiliary e.m.f. between the electrodes. Though the response of these cells is inferior to that of the barrier-layer cell, they are much better in constancy and in linearity of output against luminous flux. This output is determined from the potential drop over a high resistance (10^8 to 10^{10} Ohms). In phototubes as well as in barrier-layer cells the sensitivity is not constant over the entire surface; the optical arrangement of the photometer should therefore be such that the same region of the cell is continually illuminated.

Selenium cells show maximum response in the visible spectrum range, but this extends in the ultraviolet below 300 mμ. Phototubes with different surfaces of alkali metal or alkali oxides can be chosen for several spectral ranges in which they have maximum sensitivity.

The development of direct-current-amplifiers, which are exactly constant and linear over a large range has made it possible greatly to amplify the output of a phototube. Owing to this and their other properties these tubes are very useful in photoelectric spectrophotometers with a narrow bandpass. Some spectrophotometers, however, are provided with barrier-layer cells (Coleman Model No. 11, spectral band width 35 mμ; Cenco spectrophotometer, with even 2.5 mμ minimum bandpass). Filter photometers generally have cells of the last mentioned type.

In general it cannot be said that a better precision is obtained in analysis with a photoelectric apparatus than with a visual photometer. Great precautions are necessary to attain this, both in constructing the instrument and in operating it. There is a large variety of these constructions and the choice of instrument will be largely a matter of price and the ease of operation with respect to the required accuracy. Very exact spectrophotometers make it possible to obtain a precision of 0.1 %, but these are by no means simple instruments. In many cases a less complicated instrument, *e.g.*, a filter photometer, will suffice.

In photoelectric photometry — as opposed to visual photometry, in which the precision of matching intensities is limited by the *relative* intensity variation $\frac{dI}{I}$ — the reproducibility of the measurement depends on the sensitivity of the photocell to *absolute* intensity variations dI and the precision with which the corresponding variation in photocurrent can be read. From this the relative error in extinction or in concentration can be calculated[19] as

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc}{c} = -\frac{0.434}{I_0} \frac{dI}{E \cdot 10^{-E}} \qquad (2)$$

This is minimum at the maximum of the function $E.10^{-E}$ for $E = 0.434$, or $T = 36.8\,\%$. This may be understood by plotting the curve $I = I_0\, 10^{-E}$: at low concentrations (extinctions) dc is small for a given dI-value; but the relative error $\frac{dc}{c}$ is great. At high concentrations the relative error increases again, since the slope in the intensity curve changes very slowly and thus dc becomes large at the same dI-value.

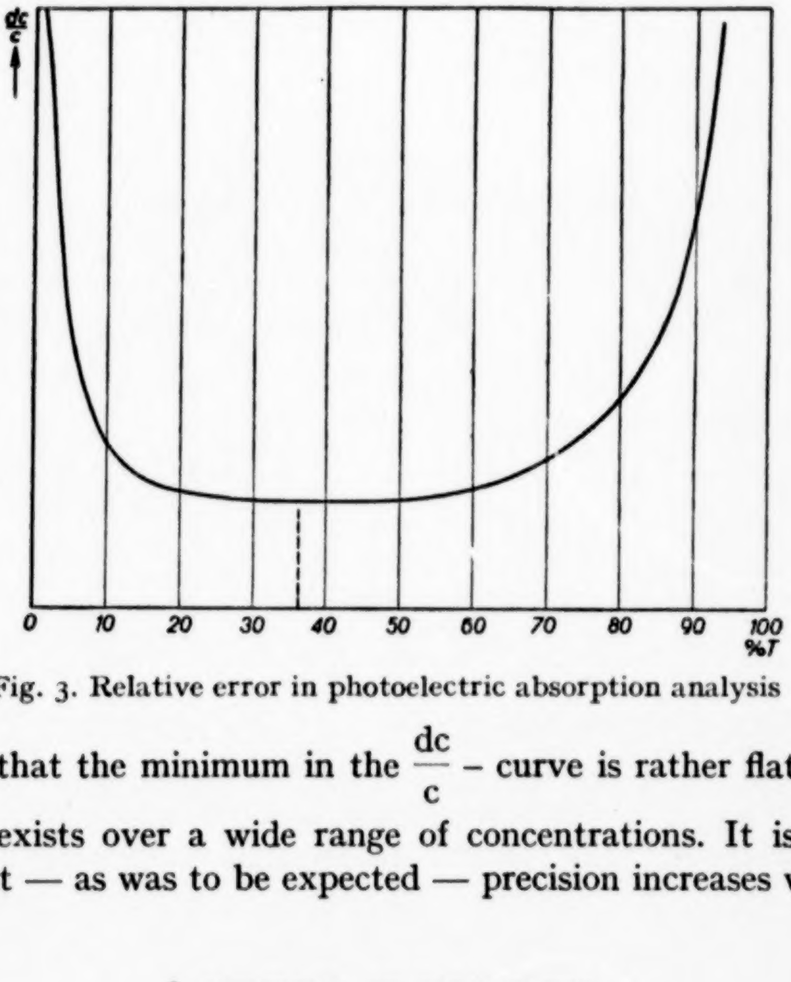


Fig. 3. Relative error in photoelectric absorption analysis

Fig. 3 shows that the minimum in the $\frac{dc}{c}$ – curve is rather flat, so about the same precision exists over a wide range of concentrations. It is evident from equation (2) that — as was to be expected — precision increases with increasing intensity I_0.

8. METHODS OF MEASURING

In *single-cell photometers* the transmission is determined from the ratio of the deflections of the galvanometer indicating the photocurrents — of phototubes after amplification — with the blank and with the solution in the light beam between the source and the photocell. Generally the scale of the instrument directly indicates the extinction of the solution.

References p. 703.

The main error in this method follows from fluctuations in the light source. This may be fed from a storage battery, or from the main voltage, provided this is well stabilised. Furthermore the properties of the photocell and the precision in reading the galvanometer deflection limit the precision in concentration measurements. Generally the error is not better than about 2 %.

Instead of reading the deflection of a galvanometer the output of the photocell can be measured by a *potentiometer*, which compensates the potential drop over a resistance caused by the photocurrent. The galvanometer is only used as a null instrument. The ratio of the potentiometer settings with the blank and with the solution gives the transmission of the latter. With a suitable compensator it is possible thus to get a better reproducibility of instrument reading.

With phototubes the zero adjustment may be effected with the aid of a thermionic voltmeter and amplifier. The well-known Beckman Photoelectric Quartz Spectrophotometer operates in this way[20]. This apparatus can be used in the spectral range of about 200–2000 mμ. By very exact stabilisation of the light sources (tungsten filament lamp for the infrared and the visible, hydrogen discharge tube for the ultraviolet) a precision of 0.1 % can be obtained with this instrument.

To be independent of fluctuations in the light source, as in visual photometers, the intensities in two light beams are compared by illuminating one of two photocells by each beam. Both cells are placed in a *balancing circuit*, in which a galvanometer operates as null indicator. With blanks in both light beams the galvanometer is adjusted to zero. Substitution of one blank by the solution gives the instrument a deflection. Compensation is now possible:

a. optically by measurable regulation of the intensity in the other beam, according to one of the methods indicated in visual photometry;

b. electrically by a suitable compensation circuit. The principle of two different circuits for barrier-layer cells are indicated in Figs 4 and 5. R_1 and R_2 may be two variable resistances or potentiometers. With the blank R_2 is adjusted to

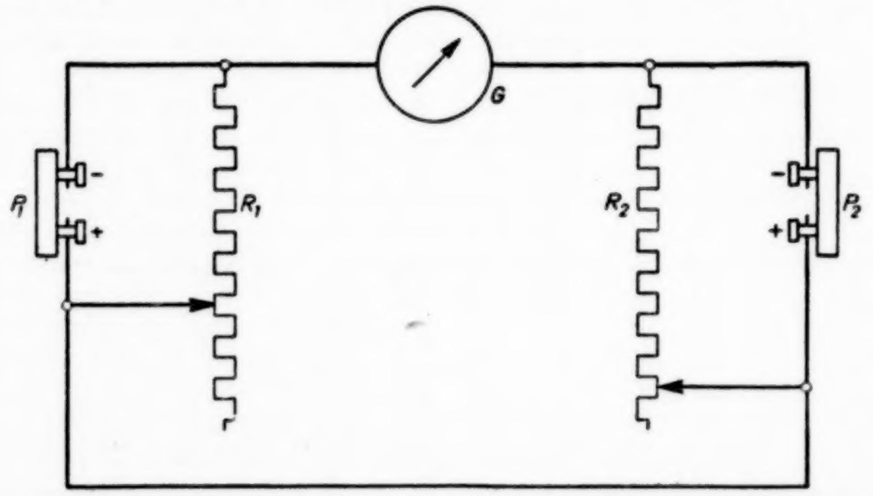


Fig. 4. Compensating circuit for barrier-layer photocells: Series-opposing type (voltage-balancing)

100 and R$_1$ regulated at zero indication of the galvanometer G. After the solution is placed in the light beam of the measuring photocell P$_1$ the balance is re-established with R$_2$, on which the transmission is read.

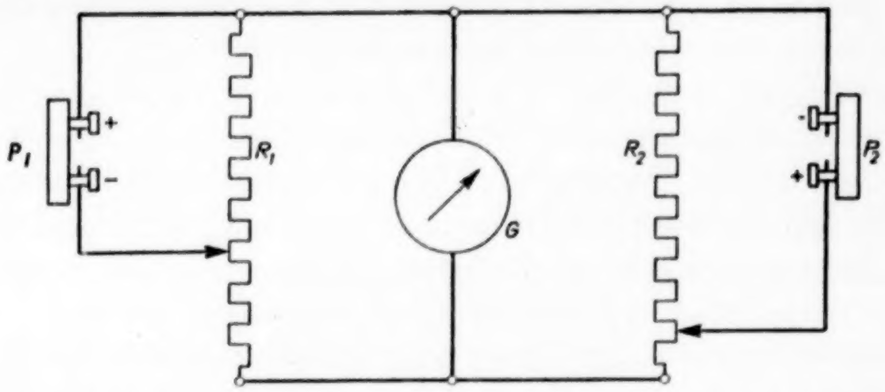


Fig. 5. Compensating circuit for larrier-layer photocells: Parallel type (current-balancing)

The arrangement of Fig. 5, in several modifications, is especially often employed. The same principle can be applied with phototubes (*e.g.*,[16–18]).

In the balancing circuits mentioned above the luminous fluxes on the measuring photocell are different with the blank and with the solution. With the *substitution method* the circuit is first balanced with the solution, which thereafter is substituted by a regulation of the intensity not in the bundle on the comparing photocell, but in the same light bundle. The photocurrent is thus always the same and the measurement is independent of sources of error such as lag and non-linearity in the reponse of the photocell. Only with this method a high precision can be obtained, even with barrier-layer cells; 0.1 % is mentioned in the literature (KORTÜM[3], p. 110).

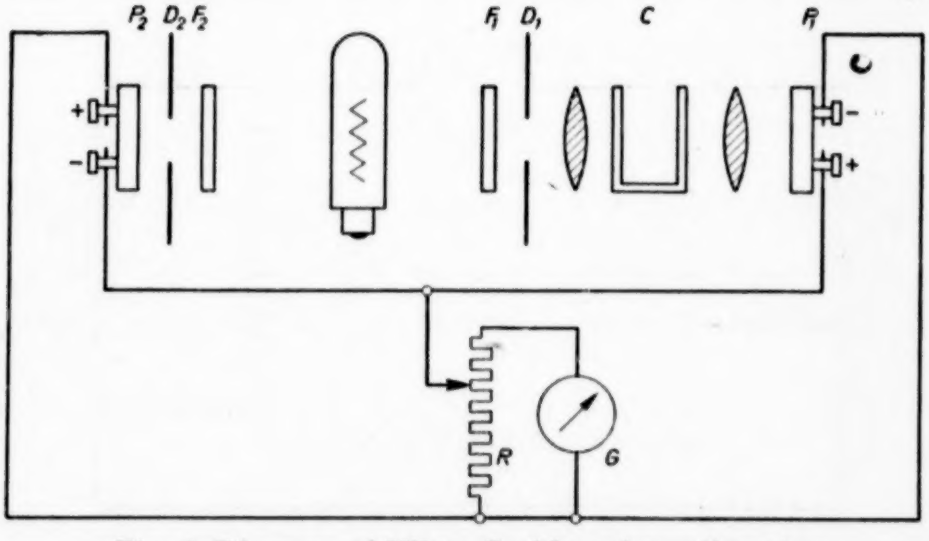


Fig. 6. Diagram of Hilger-Spekker-absorptiometer

Fig. 6 shows a diagram of the Hilger-Spekker absorptiometer operating on this principle. Zero adjustment is first performed with the diaphragm D$_2$, while the cell C is filled with the solution. Thereafter, with the blank the circuit is rebalanced with the diaphragm D_1. The resistance R only controls the sensitivity of the galvanometer.

SUMMARY

A survey is given of colorimetric and photometric absorption analysis. The principles of measuring methods and the main points in the construction of various instruments are discussed.

RÉSUMÉ

L'auteur résume ici l'analyse d'absorption colorimétrique et photométrique et il fait la discussion des principes des méthodes de mesure et des principales questions relatives à la construction de divers instruments.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Übersicht der kolorimetrischen und photometrischen Absorptionsanalyse wird gegeben. Die Grundsätze der Messmethoden sowie die hauptsächlichen Fragen bezüglich der Konstruktion verschiedener Instrumente werden erörtert.

REFERENCES

We refer to some handbooks and articles in which surveys are given of the methods of colorimetric and photometric analysis. Some of them also give analytical procedures. Besides this, in the text reference is made to a few publications on special subjects or instrument constructions. More of the extensive literature may be found in the publications mentioned.

[1] O. J. Walker, *Absorption Spectrophotometry and its Applications*, London 1939 (gives an ample bibliography of applications of Absorption Spectrophotometry from 1932–1938).

[2] F. Müller, *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, 3. Teil: Die photoelektrischen Methoden der Analyse, Leipzig 1939.

[3] G. Kortüm, *Kolorimetrie und Spektralphotometrie*, Berlin 1942.

[4] Th. R. P. Gibb, *Optical Methods of Chemical Analysis*, New York 1942.

[5] B. Lange, *Kolorimetrische Analyse*, Berlin 1941.

[6] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, New York 1944.

[7] F. W. Haywood and A. A. R. Wood, *Metallurgical Analysis by means of the Spekker Absorptiometer*, London 1944.

[8] F. D. Snell and C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, 6th Printing, New York 1945.

[9] N. L. Allport, *Colorimetric Analysis*, London 1945.

[10] W. H. Summerson, *J. Biol. Chem.*, 130 (1939) 149.

[11] R. H. Müller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 1.

[12] R. H. Müller, *Ibid.*, 13 (1941) 684, 701.

[13] S. E. Q. Ashley, *Ibid.*, 11 (1939) 72.

[14] M. G. Mellon, *Ibid.*, 11 (1939) 80.

[15] M. G. Mellon, *Ibid.*, 17 (1945) 81.

[16] M. v. Halban and K. Siedentopf, *Z. phys. Chem.*, 100 (1922) 208.

[17] R. B. Withrow, C. L. Shrewsbury, and H. R. Kraybill, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, (1936) 214.

[18] I. M. Klotz and M. Dole, *Ibid.*, 18 (1946) 741.

[19] R. H. Hamilton, *Ibid.*, 16 (1944) 123.

[20] H. H. Carey and A. O. Beckman, *J. Opt. Soc. Am.*, 31 (1941) 682.

Received April 3rd, 1948

DISCUSSION

In connection with the paper, the author showed some slides with diagrams and pictures of different types of instruments for photometric absorption analysis, available at the market.

Miss N. E. M. **Hagethorn** (Delft) draws attention to the fact that there exists an excellent Dutch instrument with prism monochromator, the Objecta colorimeter, from Bleeker, Utrecht.

Mr N. **Strafford** (Manchester) stresses the need for an adequately cooled lamphouse in photoelectric absorptiometers, and also for a thermostatically controlled jacket for the absorption cells, especially when an accuracy of ± 0.5% is required.

Mr G. H. **Beaven** (Chester) supports this remark and desires more working space in the absorption cell compartments.

Mr J. G. **Reynolds** (Chester) points out the necessity to recheck calibration graphs periodically, because of the deterioration of the photocells.

Mr G. H. **Beaven** (Chester) recommends the use of stable glass filters for checking the accuracy of photoelectric instruments. With a Wood's glass, calibrated for the near ultraviolet, he found in a Beckmann spectrophotometer (with phototubes!) over a period of five years continual use the initial stability of the instrument and the accuracy of the density scale fully maintained.

INFLUENCE OF THE REAGENT CONCENTRATION ON THE COLORIMETRIC COPPER DETERMINATION WITH SODIUM DIETHYL DITHIOCARBAMATE (ABBREVIATED: D.D.C.) AND ITS IMPORTANCE FOR THE DETERMINATION OF COPPER IN THE PRESENCE OF LARGE AMOUNTS OF IRON

by

P. KARSTEN, S. C. RADEMAKER, AND J. J. WALRAVEN

Laboratory for Analytical Chemistry, The Technical University, Delft (Netherlands)

INTRODUCTION

For the purpose of determining small amounts of copper with an organic reagent there exist in general two methods for the production of a solution to be treated colorimetrically:

a. the copper is caused to react in an aqueous solution with the reagent in question, while care is taken, if necessary, that the reaction product, if insoluble, remains suspended with the aid of some protective colloid;

b. the copper compound produced is shaken with an organic solvent which is immiscible with water.

The two methods each have their own advantages and drawbacks. Method (a) is undoubtedly the simplest to carry into practice, (b), in view of the shaking with a quantity of organic liquid which is small as compared with the aqueous phase, at the same time provides a means for concentrating the reaction product. One of the drawbacks of (a) is the interference caused by any inherent colour of the solution, a drawback which is eliminated in the case of (b), provided the said inherent colour cannot be shaken out by the organic solvent. As to colour-stability and reproducibility, (b) is decidedly superior to (a), and in view of this it is (b) which we have exclusively applied in the experimental part of our research. An evil which generally affects the two methods equally consists in the formation of coloured reaction products by other ions with the reagent which is intended only for the copper; but, to restrict ourselves to the example to be dealt with by us, we may state that if, besides copper, iron is also present, the latter will interfere, both in the ferrous and in the ferric form, owing to the formation of light- and dark-coloured D.D.C. compounds respectively, which render the absorption measurement of the, likewise brown-coloured, copper-D.D.C. compound illusory.

In the course of the years attempts have been made to prevent the iron from forming a compound with D.D.C. by the use of iron complex-binding reagents (a.o.: citrate, tartrate, pyrophosphate). In spite of the application of relatively large doses (of the order of grams) of the said masking agents the research-workers in this field only succeeded in preventing quantities of iron of the order of milligrams from participating in the reaction. Besides being disappointing, this would also seem to be surprising in the light of the well-known composition of *e.g.*, the ferric citrate complex, *viz.*, 2 atoms of iron to 3 molecules of citric acid. In fact, it is in every respect justifiable to expect that the excess of the citrate added will favourably affect the complex formation and will allow only of an extremely small concentration of ferric ions in the equilibrium. The fact that this concentration of ferric ions, the extent of which we are unable to ascertain owing to our lack of knowledge of the complex constant, may nevertheless have an interfering effect because of the formation with D.D.C. of the compound in question, might in our opinion be attributed to the unreasonably high D.D.C. concentration usually added in the existing procedures. Whereas per μg of copper stoichiometrically about 7 μg of D.D.C. ($(C_2H_5)_2.N.CS.SNa + 3\ H_2O$) is bound, the procedures generally show a 100–150 fold excess, an excess which, when applied in macrochemistry, might no doubt also produce most remarkable results.

RESEARCH BY THE AUTHORS

The suggestions laid down in the above have given rise to numerous experiments, too numerous to render a short account of them here. We therefore have to confine ourselves now to the mention of one of the results of our research.

In the course of our experiments we invariably applied method (b), *i.e.*, the method according to which the aqueous phase, containing copper and (or) iron, citrate and D.D.C., was shaken out with an organic liquid, in this case chloroform. The quantity of D.D.C. was adjusted to the initial quantity of copper, and the copper compound formed was extracted from the aqueous phase by only one extraction. Of course, the shaking time had to be determined empirically, and under the conditions operative during the experiment (see below) a stay of at least 4 minutes on the shaking machine was required. In order to keep on the safe side, the shaking period during all the subsequent experiments was limited to 20 minutes. The calibration curve, too, which indicates the connection between extinction and quantity of copper, was developed under standard conditions as to extraction period, excess of D.D.C., quantity of citrate and p_H of the aqueous phase. Meanwhile the calibration curve was found to be practically independent of the excess of D.D.C. used, as might have been expected. In the determination of the p_H of the aqueous phase we had to take into account the decomposition of D.D.C., as established by us, at a $p_H < 5$ and the complete complex binding of the ferric atoms by citrate, for which the p_H has to be > 9. It will be clear that the selected p_H of 9.5 satisfies both requirements. In fact, it was found that in this citrate medium a quantity of ferric ions of 200 mg scarcely reacts with the low D.D.C. concentration.

EXPERIMENTAL PART

For the creation of procedures for drawing up a calibration curve and for the copper determination in the presence of iron it will be necessary to adjust ourselves, for the most suitable concentration area, to the available colorimeter, in our case to the KRUMHOLZ micro-colorimeter.

DEVELOPMENT OF CALIBRATION CURVE

In a number of stoppered bottles (capacity about 25 ml) various quantities of a standard copper solution (about 25 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$/ml) are measured off, so that a scale of 0–50 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$ is obtained. To each of these bottles are added: 2 ml of ammonium citrate solution, ½ ml of ammonia 6.5 N and 2½ ml of D.D.C. solution. The total volume in each of the bottles is brought up to 7½ ml with water, whereupon 10 ml of chloroform is added and the bottles are shaken for 20 minutes on the shaking machine. After separation, a quantity of the chloroform solution is taken from the bottles with a pipette, transferred to the absorption cell and the transmission measured. From the transmissions the extinctions are deduced and the latter are plotted in a graph as a function of the quantities of copper introduced.

COPPER DETERMINATION IN A SOLUTION OF UNKNOWN CONCENTRATION WHICH ALSO CONTAINS IRON

It is important to see to it that the iron is present in the ferric form, since only ferric atoms are bound by the citrate complex. To this end the solution should be oxidised with nitric acid or hydrogen peroxide (bromine water is not suitable), while the excess of these oxidising agents should be thoroughly removed, so that the reagent may not be oxidised away later on. In order to get some idea of the as yet unknown copper content of the solution to be examined, a given quantity is measured off, 2 ml of ammonium citrate solution is added and then concentrated ammonia, until the p_H is 9.5 (turn round well, so as to promote the complex binding of the iron). Subsequently, a quantity of D.D.C. solution is added which corresponds stoichiometrically to a quantity of copper which, according to the known calibration curve, would result in a transmission of the chloroform solution of about 10% (on the consideration that transmission measurements below 10% will be inaccurate as it is). In our circumstances the said quantity of reagent to be added will be at most 2½ ml of D.D.C. solution; water is added again until the volume is 7½ ml, 10 ml of chloroform is added, and the bottle is shaken for 20 minutes. If the measured transmission of the chloroform solution is now found to be $> 10\,\%$, an excess of reagent is known to be present; if it is $= 10\,\%$, it is possible that there was an excess of copper and consequently a deficiency of reagent, so that during the re-orientation a smaller quantity of the unknown solution should be measured off or the latter should be diluted.

If this orienting observation does fall within the scale ($> 10\,\%$ transmission), it is possible to determine approximately the quantity of copper in the unknown solution from the extinction, via the calibration curve.

To determine the copper content accurately, the following experiment may be carried out: measure a quantity of the copper solution now approximately known, so that the transmission to be measured shall be about halfway the scale, in this case 20–25 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$. This constant quantity of the unknown copper solution is introduced into each of the bottles, citrate + ammonia is added, and then increasing quantities of D.D.C. solution are added. Further the experiment is carried out as above. The extinctions are plotted as a function of the quantities of D.D.C. added, which as a rule will give rise to a broken line (*vide* Fig. 1). In interpreting the shape of this line one should bear in mind that, as long as there is a deficiency of reagent, with increasing quantities of reagent ascending extinctions will be found (this is the left hand section of the line). This section coincides practically completely with the calibration curve; if the amounts of iron are small (*e.g.*, 15 mg), the second section runs approximately parallel to the reagent axis, and it will slope slightly if large amounts of iron are present (*e.g.*, 200 mg). The extinction of the point of intersection is the value wanted, and the latter, with the aid of the calibration curve, yields the quantity of copper in the measured volume of the unknown copper solution.

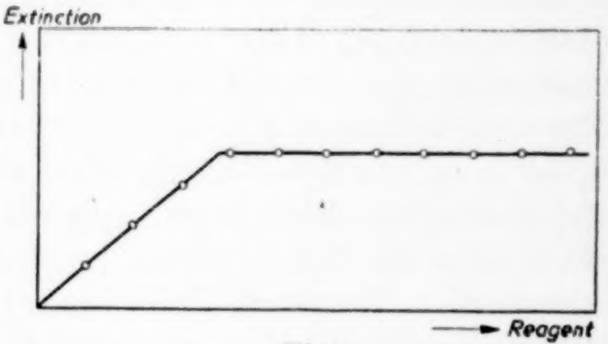


Fig 1

COMPOSITION AND PURITY OF THE CHEMICALS USED

Water: distilled water, redistilled from glass apparatus.

Chloroform: distilled from glass apparatus.

Ammonia: dissolve ammonia gas in copper-free distilled water, to a concentration of about 6.5 N and another quantity to saturation.

Copper solution: keep in store a standard copper solution, containing about 10 mg of $Cu^{\cdot\cdot}$/ml and produce from this the dilute solutions of about 500 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$/ml and about 25 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$/ml.

Ammonium citrate solution: dissolve 150 g of citric acid in 100 ml of copper-free distilled water, pass gaseous ammonia over the solution until this smells of it considerably, and then, if necessary, add water until the volume is 230 ml (the p_H of this solution is about 9 and the strength 1.3 g/2 ml). To remove any traces of copper originating from the citric acid used, 100–200 μg of D.D.C. is added to this ammonium citrate solution, which is shaken out with chloroform until the latter is colourless. Provided the ammonium citrate solution then still contains some D.D.C., the fact that the chloroform layer remains colourless may be looked upon as indicating that there is no copper. The presence of D.D.C. may be established by shaking with an excess of copper (*vide* under D.D.C. solution). The D.D.C. left in the ammonium citrate solution can no longer be demonstrated after a few days.

D.D.C. solution: the solution of reagent in water to be used (about 175 μg of D.D.C./ml) is obtained by dilution of a solution of 10 × the strength, which can be kept longer.

NOTE

When working, as suggested, with a small quantity of reagent in an absolute sense, it should be borne in mind that this dilute reagent solution will deteriorate comparatively rapidly owing to decomposition. It is, therefore, recommended always to work with fresh solutions and to check their concentration and that of any older solutions. This is done by shaking out 1 ml of D.D.C. solution + 2 ml of ammonium citrate solution + ½ ml of ammonia 6.5 N + ½ ml of copper solution (about 500 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$/ml) + water to a volume of 7½ ml with 10 ml of chloroform. From the transmission of the chloroform solution the quantity of copper bound may be deduced via the extinction, and from this again the reagent concentration still present.

APPARATUS USED

Stoppered bottles: capacity about 25 ml, to be cleaned by steam and rinsing with dilute reagent solution, until the chloroform layer remains colourless.

Colorimeter: the KRUMHOLZ micro-apparatus, described in *Mikro-Chemie*, 20 (1936) 227. Cells with a solution thickness of 20 mm (capacity about 2½ ml). The measurement was effected with blue filter (absorption maximum of the copper-D.D.C. compound is between 4300 and 4400 Å).

Shaking machine: frequency 200 beats a minute.

Hand-shaking is more effective than mechanical shaking, but for the sake of uniformity the machine was used throughout for this research.

Finally we would point out that we found that the shaking of the copper-D.D.C. compound from an aqueous solution without the addition of ammonium citrate (or some other salt) proceeds much more slowly and much less readily, while it takes a very long time before a thorough separation of the two phases has been obtained.

RESULTS

solution examined, containing	found:
25.6 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$ + 2.5 mg of $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	25.8 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$
23.5 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$ + 3.4 mg of $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	23.5 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$
25.8 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$ + 10 mg of $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	25.7 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$
20.8 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$ + 15 mg of $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	20.8 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$
25.6 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$ + 200 mg of $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	25.0 μg of $Cu^{\cdot\cdot}$

Concluding, we would thank Mr H. L. Kies, Engin., for the interest taken by him in the present research.

SUMMARY

From a research about the influence of the reagent concentration on the copper determination with sodium di-ethyl-di-thio-carbamate in the presence of large amounts of iron some insight was gained into factors which had never been examined so far and which were found to have great influence on the masking of the iron interference. A general procedure has been given.

RÉSUMÉ

Des recherches sur l'influence de la concentration du réactif lors du dosage du cuivre par le diéthyldithiocarbamate de sodium, en présence de fortes quantités de fer nous ont conduits à tenir compte de facteurs non encore examinés à fond; ceux-ci ont une grande influence sur le "masquage" du fer pertubateur. Un procédé général a été décrit.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Untersuchung über den Einfluss der Konzentration des Reagens auf die Kupferbestimmung mit Natriumdiaethyldithiocarbamat bei Vorhandensein von grossen Eisenmengen ergab einigen Einblick in Faktoren, die bisher niemals untersucht worden waren und die, wie festgestellt wurde, grossen Einfluss auf die Maskierung der Eisenstörung haben. Eine allgemeine Vorschrift wurde gegeben.

Received February 27th, 1948

DISCUSSION

Mr N. Strafford (Manchester) remarked that copper may be removed completely from ferrous iron (and from lead) by extracting with D.D.C. from a solution which is 2n in hydrochloric acid (*Analyst*, 70 (1945) 232) and asked the author which of the methods was to be preferred?

Prof. Karsten said he had no experience with Mr Strafford's method and consequently he could not answer this question.

Dr A. Claassen (Eindhoven) would like to mention that in the literature it is claimed that the interference of iron in the extraction of copper with D.D.C. is prevented by shaking the extract with dilute ammonia. In fact Thomas has described a method based on this procedure (*Proc. A.S.T.M.*, 44 (1944) 769) using a sample of 100 mg of steel. What is your opinion about this method?

Mr S. C. Rademaker, replying to the point raised by Dr A. Claassen, said that in trying this method, also proposed by Reith (*Chem. Weekblad*, 43 (1947) 106), the authors found that the extraction of the iron-complex is not complete, even after a very long extraction-time on the shaking machine. Decrease of extinction was too slow for practical purposes.

Dr R. Schmidt (Delft) mentioned that he found some difficulties with precision in using D.D.C. for the determination of small traces of copper of the order of 0.1 µg/ml. Will the author state the sensitivity of the D.D.C.-method in µg/ml and give an estimate of the precision in this region?

Prof. Karsten replied that under the conditions operative during the experiment a measured transmission of the chloroform solution of about 80% (on the consideration that transmission measurements $< 80\%$ will be inaccurate as it is) corresponds to 0.4 µg of Cu. ./ml of the chloroform solution, according to the calibration curve. The sensitivity =

$$\frac{\text{Volume of the chloroform solution}}{\text{Volume of the copper solution}} \times 0.4\ \mu\text{g of Cu. ./ml},$$

in this case: $\frac{10}{7.5}\cdot 0.4 = 0.5\ \mu\text{g}$ of Cu. ./ml of the unknown solution.

Dr W. Roman (Manchester) said that the lower limit in his experience was 0.1 µg/mg, but that it then becomes extremely important to control the p_H very carefully. He liked to ask the author why he rejects the use of pyrophosphate for the suppression of the iron.

Prof. Karsten said he entirely agreed with Dr Roman as to the usefulness of pyrophosphate, on condition that Ca. .ions are absent.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF OXYGEN IN WATER

by

H. A. J. PIETERS AND W. J. HANSSEN

Central Laboratory of the Netherlands State Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

Modern boiler-house practice demands a very low content of oxygen in the boiler water, and this creates the need of a method enabling us to determine the oxygen to about 0.005 mg per litre. The WINKLER method, using 0.01 n thiosulphate, is accurate within 0.03 mg O_2 per litre only in the most favourable circumstances. Usually this accuracy cannot be realised:

a. the iodine-starch complex being very sensitive to variations in temperature;

b. traces of iodine do not react with the starch;

c. several substances interfere;

d. when the reagents are added to the sample it is very difficult to prevent the absorption of traces of oxygen.

PINKNEY AND JOUND[1] found the most favourable results at 10° C. FOULK AND BAWDEN[2] and HEWSON AND REES[3] developed a potentiometric titration with thiosulphate, with a dead-stop end point. An excess of thiosulphate polarises one of the depolarised platinum electrodes, with the results that the originally existing potential difference (10–15 mV) between the electrodes is neutralised by the polarisation Emf at the equivalent point. PERLEY[4] uses a platinum calomel electrode. The accuracy of these titrations is 1 drop of a 0.01 n thiosulphate solution (0.01 mg O_2–litre).

HASLAM AND MOSES[5] and BAIRSTOW, FRANCIS AND WYATT[6] studied the colorimetric method with o-tolidine. The oxygen is combined with manganous hydroxide. Hydrochloric acid liberates chlorine which oxidises the o-tolidine, giving a yellow solution. This method allows the detection of 0.003 mg of oxygen per litre, but is not satisfactory as traces of organic matter reduce the chlorine.

The method gives unsatisfactory results especially when the water contains algae.

Several investigators studied the colorimetric method based on the formation of the iodine-starch complex. BATES, FRENCH, AND RUNDLE[7] and BALDWIN, BEAR, AND RUNDLE[8] found that most starches contain amylose and amylopectine. The amylose combines with iodine giving a blue compound, amylopectine gives with iodine a violet compound. When iodine is added to a starch solution the amylose is saturated first, after which the amylopectine reacts with the iodine. The absorption spectra of both complexes are given in Fig. 1. The intensity of the blue complex diminishes by increasing the amount of KI. Rundle, Foster, and Baldwin[9] found that potato starch is one of the best for the reaction with iodine. Meyer[10] found that starch by decomposition can produce other products which give with iodine violet to red brown complexes.

Müller and McKenna[11] developed a colorimetric method based on the formation of the blue iodine-starch complex, using a photo-electric photometer with a filter having its maximum of transmission at 570 mμ. They found that the presence of small quantities of iodide is favourable, and that a sufficient quantity of iodide diminishes the interference of other salts. This was contradicted by Woodard[12] and Turner[13]. Müller and McKenna found that by the addition of a small quantity of iodine to a diluted starch solution at first no colour develops. With more iodine the blue complex is formed and the intensity of the colour increases. The extinction coefficient is only a linear function of the iodine concentration upwards from a certain limit. Remington, McClendon, and Von Kolnitz[14] found that the blue complex is sensitive to changes in temperature and that it is not stable. Bairstow, Francis, and Wyatt[6] studied the method profoundly using the Spekker absorptiometer with filter 608 or with the mercury lamp and filter 606. They found that the blue colour is only constant for a few minutes and that at a temperature higher than 15° C the extinction decreases rapidly. They eliminated the influence of interfering substances with the aid of a blank.

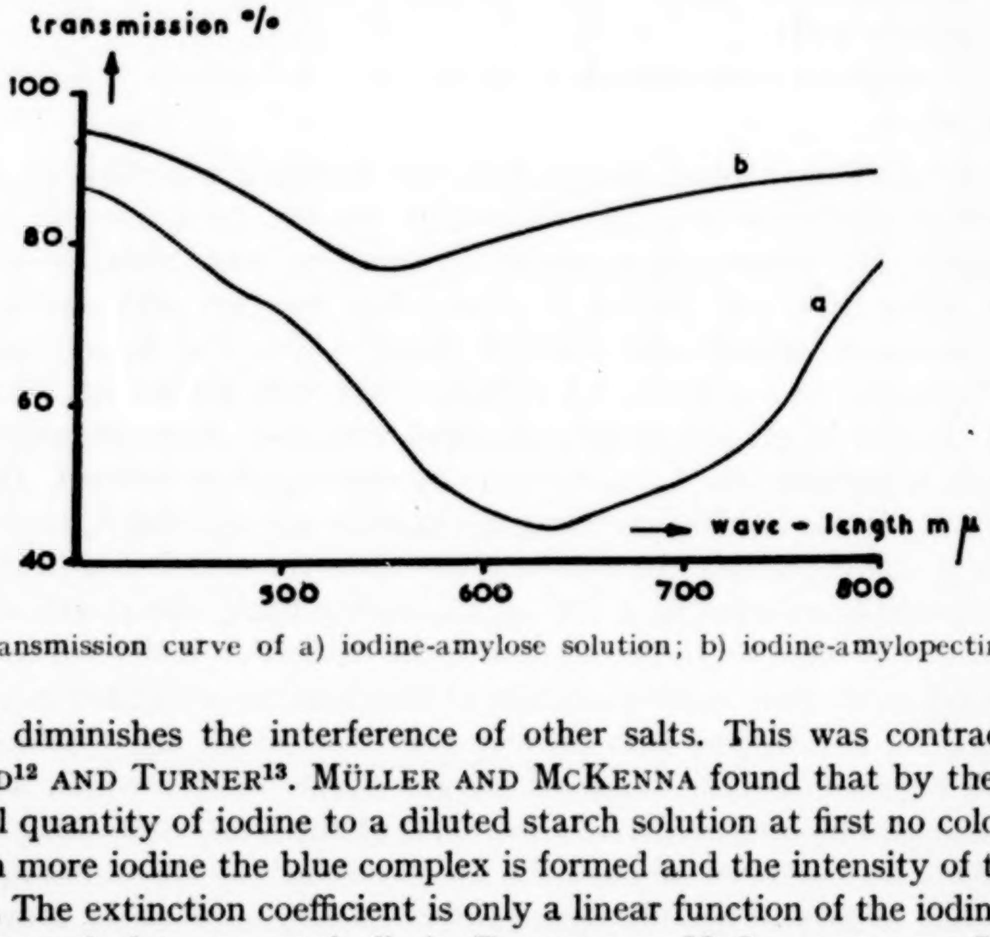


Fig. 1. Transmission curve of a) iodine-amylose solution; b) iodine-amylopectine solution

We adopted the method of Bairstow c.s. as the basis of our investigation.

PRINCIPLE OF THE METHOD

The oxygen dissolved in the sample reacts with manganous hydroxide. After the addition of KI and acidifying the solution a quantity of iodine equivalent to the oxygen is liberated. This reacts with a starch solution giving the solution a blue colour, the intensity of which is determined photometrically.

PRELIMINARY EXPERIMENTS, SAMPLING

The influence of various factors was studied with dilute solutions of potassium permanganate, in measuring flasks of 100 ml to which we added different quantities of:

an alkaline solution of KI;
dilute sulphuric acid;
manganous sulphate solution and
starch solution.

After each addition the flask was shaken, and finally it was filled to the mark. The extinction coefficient was determined at various temperatures and after different times. The water used to make the solutions was treated with a dilute solution of iodine till it just did not give the colour reaction with starch.

Finally we experimented with distilled water which had been treated by a stream of hydrogen in a column, 2.5 m high, filled with glass rings. Samples are taken and treated in glass cylinders provided with two taps (Romijn-pipettes, Fig. 1a). The KI solution (in A_1 A_2) is run in by opening II and then I. The $MnSO_4$ solution (B_1 B_2) is run in after inverting the pipette and opening I, then II. Next the pipette is shaken, to mix the contents, and then the acid is run in through B. Now the pipette is emptied in a 100 ml measuring flask, the starch solution is added, the flask is filled up to the mark and the extinction is determined.

In a second pipette the same quantities of the reagents are added in a different order (KI, acid, $MnSO_4$), so that the two solutions which are obtained are the same in all respects safe the dissolved oxygen of the sample which has reacted with the manganous hydroxide. The contents of the flask containing the blank are emptied in a second 100 ml flask. To the two solutions are added equal quantities of iodine solution. The influence of the interfering substances, some of which consume iodine and others liberate iodine from the iodide, is corrected by substracting the extinction coefficient of the blank from that of the sample.

THE MOST FAVOURABLE WAVE-LENGTH

Absorption is maximal at 580 mμ (Table I, Fig. 2). We carried out our determinations with the Spekker absorptiometer using the tungsten lamp, combined with filter No. 606 and the 4 cm cuvette.

To determine the extinction coefficient we also used the Leifo photometer with the sodiumlamp (589 mμ).

TABLE I

ABSORPTION-SPECTRUM OF IODINE-STARCH-SOLUTION

Wave-length mμ	ε
430	0.168
470	0.190
490	0.205
520	0.252
550	0.340
580	0.380
600	0.340
680	0.253

Optimal absorption with light of a wave-length of 580 mμ.

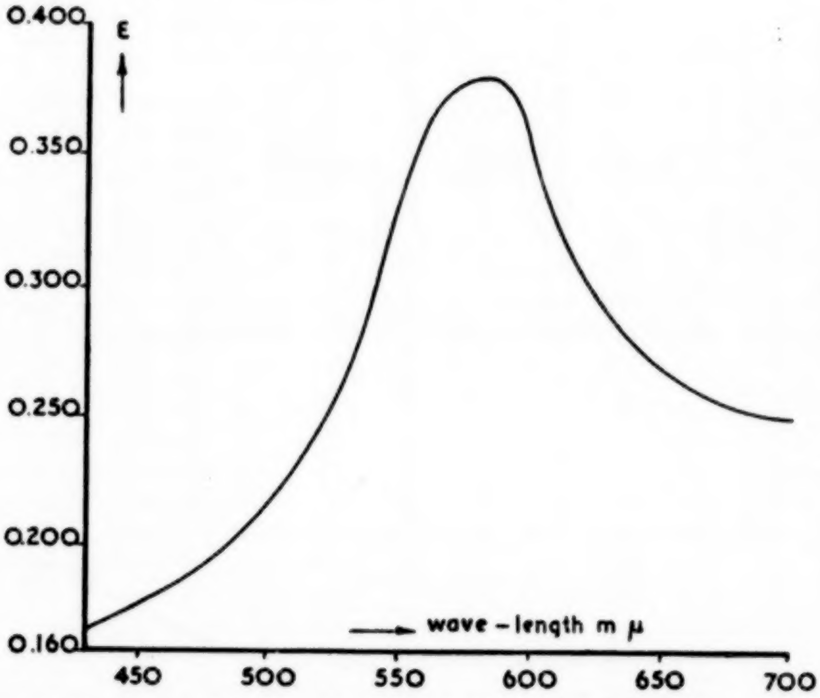


Fig. 2. Absorption curve of iodine-starch solution. Maximal absorption at 580 mμ.

MAXIMUM CONCENTRATION OF IODINE WHICH DOES NOT GIVE A COLOUR REACTION WITH STARCH

To distilled water (with the same quantities of KI, acid and starch as are added to the sample in which the oxygen is determined) varying quantities of a dilute iodine solution are added. The extinction is determined after each addition. In another series a dilute solution of $KMnO_4$ was added instead of iodine. Table II (Fig. 3) shows that the concentration of iodine which cannot be determined with starch is a constant.

References p. 726.

TABLE II

DETERMINATION OF THE MAXIMAL QUANTITY OF IODINE, WHICH DOES NOT GIVE A COLOUR REACTION WITH STARCH SOLUTION

Added to the water: acid, potassium iodide and starch.

Date of sampling of the distilled water	Concentration of iodine ($\cdot 10^{-6}$ n)	ε	Concentration of $KMnO_4$ ($\cdot 10^{-6}$ n)	ε
Dec. 1947	1	0.000		
	2	0.000		
	2.1	0.000		
	2.2	0.002		
	2.5	0.002		
	3	0.005		
	4	0.013		
	5	0.024		
	7	0.044		
Febr. 1948	1	0.000	1	0.000
	2	0.000	2	0.000
	2.1	0.000	2.1	0.000
	2.2	0.002	2.2	0.002
	2.5	0.003	2.5	0.002
	3	0.005	3	0.005
	4	0.013	4	0.014
	5	0.025	5	0.026
	7	0.044	7	0.045

Upwards of $2.2 \cdot 10^{-6}$ normal iodine gives with starch a coloured solution.

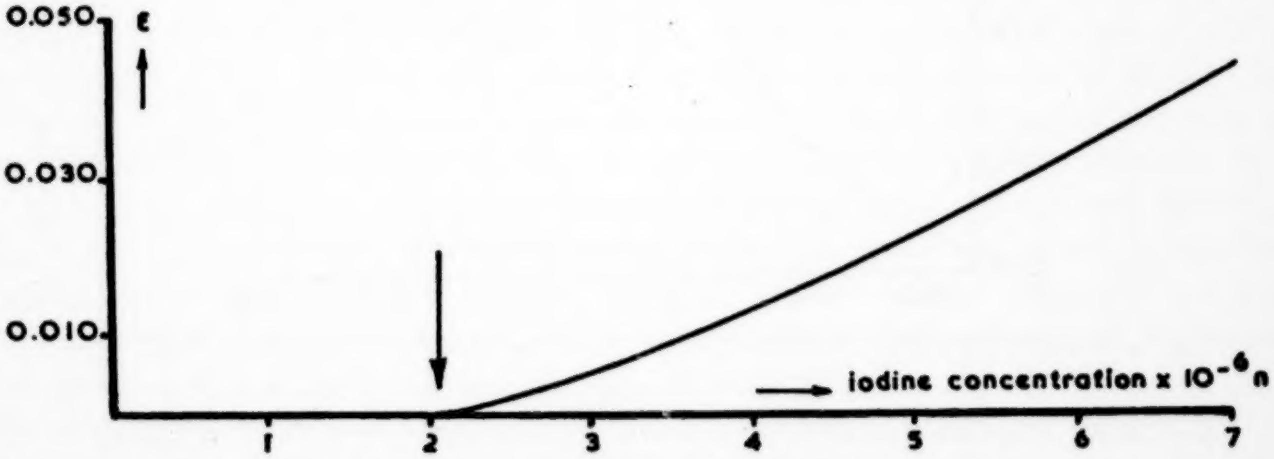


Fig. 3. Maximal concentration of iodine, which gives no colour reaction with starch-solution (Temp. 20° C). Maximal concentration $2.1 \cdot 10^{-6}$.

STABILITY OF THE COMPLEX

We determined the extinction of two solutions of iodine-starch in concentrations of $5 \cdot 10^{-6}$ and $3 \cdot 10^{-5}$ n iodine, after varying times and at different p_H, but at a constant temperature. The extinction is not constant (Table III). The stability is better when the solution contains potassium sulphate (Table IV, Fig. 4). In all subsequent determinations we added therefore 2.5 g potassiumsulphate.

TABLE III

STABILITY OF THE IODINE-STARCH-COMPLEX AT CONSTANT TEMPERATURE

Present per 100 ml: 5 ml starch solution
0.3 ml alkaline KI-solution
0.3 ml manganous sulphate solution
acidity 0.005; 0.01; 0.05 normal sulphuric acid
30 and 5 ml 0.0001 n $KMnO_4$-solution

Normality iodine	Acidity (normality)	Time (min)	ε	Increase of ε in 60 min	Normality iodine	Acidity (normality)	Time (min)	ε	Increase of ε in 60 min
$3 \cdot 10^{-5}$	0.05	1	0.440	0.052	$0.5 \cdot 10^{-5}$	0.05	1	0.038	0.042
		5	0.446				5	0.042	
		10	0.454				10	0.044	
		15	0.463				15	0.046	
		30	0.480				30	0.063	
		60	0.492				60	0.080	
	0.01	1	0.444	0.038		0.01	1	0.040	0.025
		5	0.449				5	0.043	
		10	0.454				10	0.042	
		15	0.459				15	0.044	
		30	0.472				30	0.047	
		60	0.482				60	0.065	
	0.005	1	0.441	0.047		0.005	1	0.044	0.025
		5	0.450				5	0.045	
		10	0.458				10	0.046	
		15	0.463				15	0.048	
		30	0.473				30	0.057	
		60	0.488				60	0.069	

No constant value is reached.

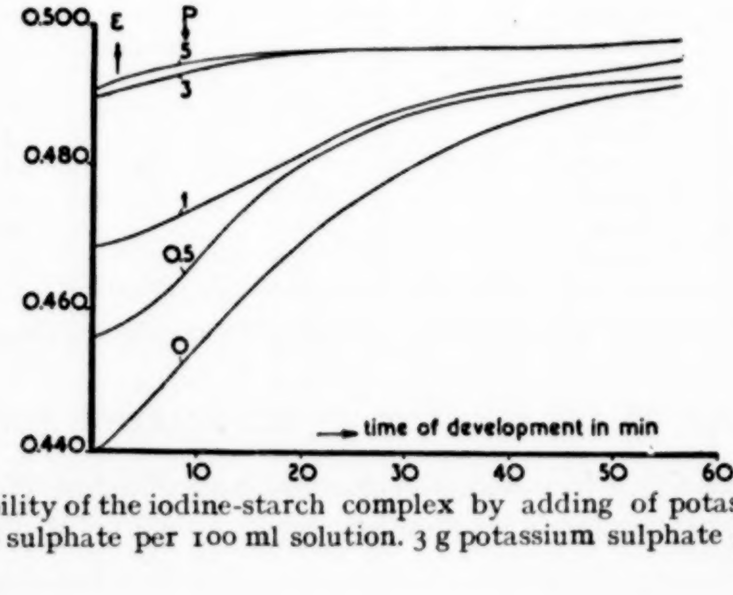


Fig. 4. Greater stability of the iodine-starch complex by adding of potassium sulphate. P = added g potassium sulphate per 100 ml solution. 3 g potassium sulphate give a stable colour.

References p. 726.

TABLE IV

INFLUENCE OF POTASSIUM SULPHATE ON THE STABILITY

Present per 100 ml: 5 ml starch solution
0.3 ml alkaline KI-solution
0.3 ml manganous sulphate solution
acidity 0.05 normal (temperature 20° C)
30 and 5 ml 0.0001 n $KMnO_4$ solution

Normality iodine	Added K_2SO_4 g	Time (min)	ε	Increase of ε in 60 min	Normality iodine	Added K_2SO_4 g	Time (min)	ε	Increase of ε in 60 min
3.10^{-5}	0	1	0.440	0.052	$0.5\cdot10^{-5}$	0	1	0.038	0.042
		5	0.446				5	0.042	
		10	0.454				10	0.044	
		15	0.463				15	0.046	
		30	0.480				30	0.063	
		60	0.492				60	0.080	
	0.5	1	0.457	0.036		0.5	1	0.053	0.018
		5	0.459				5	0.054	
		10	0.467				10	0.057	
		15	0.475				15	0.057	
		30	0.487				30	0.062	
		60	0.493				60	0.071	
	1	1	0.469	0.027		1	1	0.055	0.018
		5	0.471				5	0.058	
		10	0.474				10	0.060	
		15	0.476				15	0.062	
		30	0.481				30	0.067	
		60	0.496				60	0.073	
	3	1	0.490	0.008		3	1	0.062	0.008
		5	0.492				5	0.063	
		10	0.492				10	0.063	
		15	0.494				15	0.064	
		30	0.496				30	0.067	
		60	0.498				60	0.070	
	5	1	0.490	0.006		5	1	0.061	0.006
		5	0.494				5	0.061	
		10	0.496				10	0.062	
		15	0.496				15	0.063	
		30	0.494				30	0.063	
		60	0.496				60	0.067	

Three grams of potassium sulphate give already a satisfactorily constant value.

INFLUENCE OF THE QUANTITY OF THE REAGENTS (TABLE V)

Variation of the acidity from 0.005–0.08 n has no influence. We fixed the quantity of acid at 8 ml 1 n sulphuric acid, which gives a 0.05 n acidity after neutralising the alkaline KI solution. Table VI shows that the extinction is the same with 5–80 mg KI per 100 ml of the solution. We fixed the quantity of KI at 40 mg. The quantity of starch solution (10 g/l) has to be at least 3 ml (Table VII). We added 5 ml. The quantity of $MnSO_4$ is of no importance (Table VIII). We added 0.3 ml (450 g/l).

TABLE V

INFLUENCE OF THE ACIDITY

Present per 100 ml: 5 ml starch solution
0.3 ml alkaline KI-solution
0.3 ml manganous sulphate solution
2.5 g potassium sulphate
30 and 5 ml 0.0001 n $KMnO_4$ solution
(temperature 20° C)

Normality iodine	Acidity		Time (min)	ε	Normality iodine	Acidity		Time (min)	ε
	n	PH				n	PH		
$3 \cdot 10^{-5}$	0.005	2.9	5 30	0.493 0.496	$0.5 \cdot 10^{-5}$	0.005	2.9	5 30	0.060 0.065
	0.01	2.6	5 30	0.490 0.494		0.01	2.6	5 30	0.062 0.066
	0.05	1.9	5 30	0.491 0.496		0.05	1.9	5 30	0.061 0.064
	0.08	—	5 30	0.491 0.495		0.08	—	5 30	0.061 0.065

The acidity is of no influence from 0.005 to 0.08 n.

TABLE VI

INFLUENCE OF VARIATION IN THE QUANTITIES OF POTASSIUM IODIDE

The quantity of KI was varied from 5 to 80 mg per 100 ml

Normality iodine	KI mg	Time (min)	ε	Normality iodine	KI mg	Time (min)	ε
$3 \cdot 10^{-5}$	5	5	0.484	$0.5 \cdot 10^{-5}$	5	5	0.064
		30	0.489			30	0.069
	10	5	0.483		10	5	0.064
		30	0.487			30	0.068
	20	5	0.484		20	5	0.063
		30	0.488			30	0.067
	40	5	0.483		40	5	0.063
		30	0.488			30	0.068
	80	5	0.482		80	5	0.065
		30	0.486			30	0.068

Potassium iodide may be present in quantities of 5 to 80 mg per 100 ml.

TABLE VII

INFLUENCE OF VARIATION IN THE QUANTITY OF STARCH

The quantity of starch-solution was varied from 1 to 7 ml per 100 ml (temperature 20° C).

Normality iodine	Starch-solution ml	Time (min)	ε	Normality iodine	Starch-solution ml	Time (min)	ε
$3 \cdot 10^{-5}$	1	5	0.381	$0.5 \cdot 10^{-5}$	1	5	0.058
		30	0.390			30	0.060
	3	5	0.489		3	5	0.061
		30	0.495			30	0.065
	5	5	0.490		5	5	0.060
		30	0.494			30	0.065
	7	5	0.491		7	5	0.063
		30	0.497			30	0.067

At least 3 ml starch-solution per 100 ml must be present.

TABLE VIII

INFLUENCE OF VARIATION IN THE QUANTITY OF MANGANOUS SULPHATE

The quantity of manganous sulphate solutions was varied from 0.15 to 0.60 ml (450 g/l).

Normality iodine	$MnSO_4$-solution ml	Time (min)	ε	Normality iodine	$MnSO_4$-solution ml	Time (min)	ε
$3 \cdot 10^{-5}$	0.15	5	0.486	$0.5 \cdot 10^{-5}$	0.15	5	0.061
		30	0.492			30	0.063
	0.30	5	0.488		0.30	5	0.060
		30	0.492			30	0.063
	0.60	5	0.490		0.60	5	0.062
		30	0.493			30	0.065

Manganous sulphate may be present in quantities from 0.15 to 0.60 ml.

INFLUENCE OF TEMPERATURE

The temperature has a marked influence (Table IX, Fig. 5). Upwards from 25° C the extinction decreases rapidly. Between 15 and 25° C the difference in extinction is more than 10%. Below 15° C the influence is much smaller.

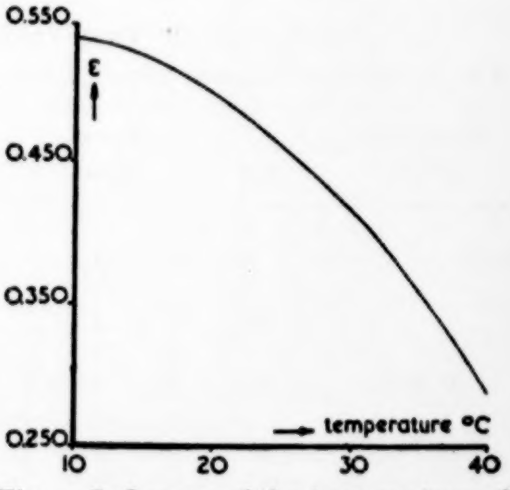


Fig. 5. Influence of the temperature of the iodine-starch complex (iodine concentration $3 \cdot 10^5$n). Increasing the temperature gives a decrease in the extinction coefficient.

References p. 726.

TABLE IX

INFLUENCE OF VARIATION IN THE TEMPERATURE

The temperature was varied from 10 to 40° C. Time of development 10 minutes.

Normality iodine	Temperature	ε	Normality iodine	Temperature	ε
$3 \cdot 10^{-5}$	10	0.540	$0.5 \cdot 10^{-5}$	10	0.084
	15	0.530		15	0.079
	20	0.485		20	0.064
	25	0.460		25	0.059
	30	0.420		30	0.051
	40	0.290		40	0.000

Increasing the temperature gives a decrease of the extinction coefficient.

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE IODINE CONCENTRATION

Our iodine concentration varied from 0 to $3 \cdot 10^{-5}$ n. With the Leifo photometer the function is linear (Table XI, Fig. 7). Between 15 and 30° C the iodine concentration can be derived from the extinction coefficient by interpolation.

TABLE X

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF IODINE IN THE SOLUTION, MEASURED AT DIFFERENT TEMPERATURES

Time of development 10 minutes
Measured with the "Spekker" (with tungsten lamp and filter Ilford 606)

Concentration per 100 ml		ε at t° C					
iodine ∞ oxygen							
$n \cdot 10^{-5}$	mg	10	15	20	25	30	40
3	0.024	0.540	0.530	0.485	0.460	0.420	0.280
2.5	0.020	0.430	0.420	0.393	0.363	0.330	0.206
2.0	0.016	0.335	0.325	0.303	0.272	0.255	0.138
1.5	0.012	0.240	0.235	0.213	0.197	0.174	0.079
1.0	0.008	0.165	0.163	0.144	0.126	0.111	0.028
0.5	0.004	0.084	0.079	0.064	0.059	0.051	0.000

The function is not linear.

CORRECTION FOR THE OXYGEN DISSOLVED IN THE REAGENS

The concentration of oxygen in the reagents was found to be 0.006–0.004 mg O_2/litre.

COMPARISON OF THE DETERMINATION OF IODINE IN DILUTE SOLUTIONS BY THE PHOTOMETRIC AND TITRIMETRIC METHODS

Table XII shows that the photometric method gives more reliable results.

References p. 726.

TABLE XI

THE EXTINCTION COEFFICIENT AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF IODINE IN THE SOLUTION, MEASURED AT DIFFERENT TEMPERATURES

Time of development: 10 minutes
Measured with the Leifo (with sodium lamp)

Concentration per 100 ml		ε at t° C			
iodine ∞	oxygen				
$n \cdot 10^{-5}$	mg	10	20	30	40
3	0.024	0.487	0.449	0.409	0.295
2.5	0.020	0.404	0.383	0.348	0.221
2	0.016	0.325	0.304	0.273	0.168
1.5	0.012	0.244	0.230	0.193	0.105
1	0.008	0.180	0.158	0.125	0.046
0.5	0.004	0.090	0.076	0.061	0.000

The function is linear.

TABLE XII

DETERMINATION OF THE QUANTITY OF IODINE IN A SOLUTION, (EXPRESSED IN mg OXYGEN PER LITER) BY THE PHOTOMETRIC AND VOLUMETRIC METHODS

For the titration we used a microburette and 0.01 n thiosulphate.
Volume of the solution in the photometric method: 100 ml
Volume of the solution in the volumetric method: 250 ml
Temperature 20° C

Normality $\cdot 10^{-5}$ of the iodine-solution	mg oxygen per liter				
	present	colorimetric method		volumetric method	
		found	error	found	error
3	0.240	0.245	+ 0.005	0.214	— 0.026
				0.224	— 0.016
2	0.160	0.160	0.000	0.130	— 0.030
				0.128	— 0.032
1	0.080	0.080	0.000	0.060	— 0.020
				0.070	— 0.010
0.5	0.040	0.037	— 0.003	0.016	— 0.024
				0.030	— 0.010

The reproducibility of the colorimetric method is much better.

EXACTITUDE OF THE DETERMINATION

We determined the oxygen content of distilled water treated with a stream of hydrogen. Table XIII shows that the method is accurate to 0.002 mg O_2/litre.

PROCEDURE

1. *Principle*

The dissolved oxygen of the sample oxidises manganous hydroxide. By the

TABLE XIII

REPRODUCIBILITY OF THE DETERMINATION OF DISSOLVED OXYGEN IN WATER TREATED WITH A STREAM OF HYDROGEN

(Photometric method)
Determination with the Leifo photometer

Sample	mg oxygen per liter			
	found			maximal difference between duplicates
1	0.007	0.007	0.006	0.001
2	0.008	0.008	0.007	0.001
3	0.007	0.006	0.005	0.002

The maximal error is 0.002 mg oxygen per liter.

addition of KI in excess and acidifying a quantity of iodine is liberated equivalent to the oxygen. After the addition of starch the extinction coefficient of the blue solution is determined, together with its temperature.

In a blank determination the reagents are added in the order KI, acid, $MnSO_4$ so that the oxygen cannot react, there being no manganous hydroxide formed, whereas in all other respects sample and blank are identical.

In both solutions the same quantity of iodine is added, to correct the influence of interfering substances.

2. *Reagents*

a. Iodine 0.0001 n

b. Starch solution (disperse 1 g soluble potato starch in 10 ml distilled water, pour into 90 ml boiling distilled water).

c. Sulphuric acid (1 + 1; 18 n)

d. KI-solution: (140 g KI and 600 g NaOH per litre)

e. $MnSO_4$-solution: (450 g $MnSO_4.4H_2O$ per litre)

f. K_2SO_4-solution (100 g/l)

3. *Sample*

Take the sample at the source and flush the sampling bottle amply with the water.

4. *Procedure*

Connect two similar sampling tubes (Fig. 1a), volume V ml, with a T, flush them with the water and close first the lower, then the upper cocks. Eliminate the water from the connection tubes, add 0.2 ml KI-solution, mix, then add through the other cock 0.2 ml $MnSO_4$-solution, mix and add after 2 minutes 0.2 ml sulphuric acid. Mix until the precipitate is completely dissolved.

To the second sampling-tube (the blank) add the same quantity of the reagents in the order: KI–H_2SO_4–$MnSO_4$. Treat both solutions in the same way.

Transfer the liquid to a 100 ml measuring flask, add 25 ml K_2SO_4-solution, 5 ml iodine-solution, 5 ml starch-solution and fill up to the mark. Determine the extinction of the solutions within 30 minutes after the addition of the starch, and take their temperatures (which must be kept below 30° C). Use the Leifo photometer with the sodium lamp or the Spekker absorptiometer with Ilford filter 606 and the 4 cm cuvette. Read the iodine concentrations ($p \cdot 10^{-5}$ n and $p_o \cdot 10^{-5}$ n) from the accompanying graph (Fig. 6 or 7).

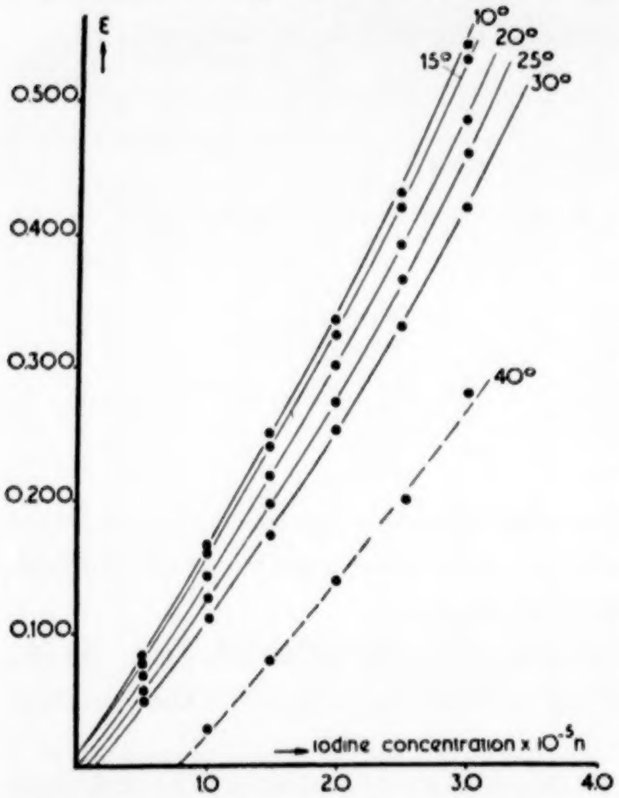


Fig. 6. The extinction coefficient as a function of the concentration of iodine in the solution, determined with the Spekker with tungsten lamp and filter Ilford 606 at varying temperatures

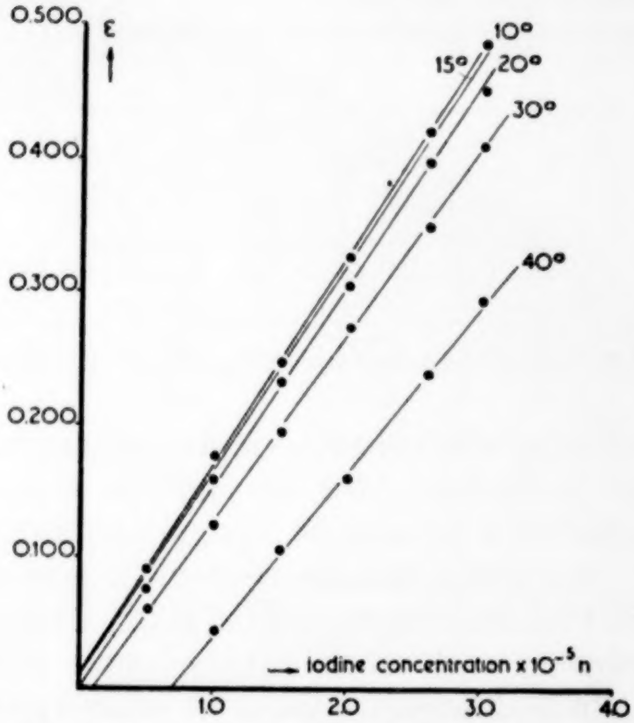


Fig. 7. The extinction coefficient as a function of the concentration of iodine in the solution, measured at varying temperature with the Leifo photometer (with a sodium lamp)

5. *Calculation*

The sample contained

$$\frac{8\,(p-p_o)}{V} - 0.005 \text{ mg } O_2\text{/litre}$$

V ml = volume of sampling tube (approximately 60 ml)
$p \cdot 10^{-5}$ n = iodine concentration of sample
$p_o \cdot 10^{-5}$ n = iodine concentration of blank

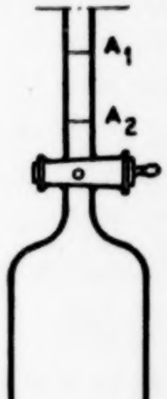


Fig. 8. Pipette of ROMIJN

References p. 726.

6. *Remarks*

a. The starch solution has to be ready made.
b. For every lot of starch the graph has to be controlled.

7. *References*

S. BAIRSTOW, J. FRANCIS, AND G. H. WYATT, *The Analyst*, 72 (1947) 340.

SUMMARY

WINKLER's method of determining oxygen in water by titration of the iodine can not be applied with concentrations below 0.03 mg O_2/litre. We studied the spectrophotometric determination of the iodine-starch complex described by BAIRSTOW, FRANCIS, AND WYATT and succeeded in improving its stability by the addition of potassium sulphate. The intensity of the blue colour is very sensitive to variation of temperature. Below 10° C this influence can be neglected. Upwards from 30° C the intensity rapidly decreases. Instead of performing the determination at 10° C we plotted the extinction coefficient of dilute solutions as a function of the iodine concentration for temperatures ranging from 10 to 30° C. With the aid of this graph the iodine concentration can be found when the extinction coefficient and the temperature of a solution are determined.

With this method we can determine oxygen in water in concentrations ranging from 0.005 to 0.4 mg O_2/litre. Duplicates (for water with a low content of oxygen) differ not more than 0.002 mg O_2/litre.

RÉSUMÉ

Le dosage de l'oxygène dans l'eau par iodométrie, d'après la méthode de WINKLER, ne peut pas être utilisé pour des concentrations inférieures à 0.03 mg O_2/litre. Nous avons effectué une étude spectrophotométrique du complexe iode-amidon décrit par BAIRSTOW, FRANCIS ET WYATT et nous avons réussi à améliorer sa stabilité par addition de sulfate de potassium. L'intensité de la coloration bleue est très sensible aux variations de température. En-dessous de 10°C cette influence peut être négligée. Au-dessus de 30°C l'intensité décroît rapidement.

Au lieu d'effectuer le dosage à 10°, nous établissons une courbe du coefficient d'extinction des solutions diluées en fonction de la concentration en iode pour différentes températures comprises entre 10 et 30° C. A l'aide de ce graphique, la concentration en iode peut être déterminée lorsque l'on connaît le coefficient d'extinction et la température.

Par cette méthode on peut doser l'oxygène dans l'eau pour des teneurs de 0.005 à 0.4 mg O_2/litre. Pour un double essai (pour une eau renfermant peu d'oxygène) on ne trouve pas de variations supérieures à 0.002 mg O_2/litre.

ZUSAMMENFASSUNG

WINKLER's Methode zur Sauerstoffbestimmung in Wasser durch Titrieren von Jod kann bei Konzentrationen unterhalb von 0.03 mg O_2/l nicht benutzt werden. Wir untersuchten die spektrofotometrische Bestimmung des Jodstärkekomplexes nach BAIRSTOW, FRANCIS UND WYATT, und es gelang uns, seine Stabilität durch Zufügung von Kaliumsulfat zu verbessern. Die Intensität der blauen Farbe ist für Temperaturveränderungen sehr empfindlich. Unterhalb von 10° kann dieser Einfluss aber vernachlässigt werden. Oberhalb von 30° nimmt die Intensität schnell ab. Anstatt die Bestimmung bei 10° auszuführen, trugen wir den Extinktionskoeffizienten verdünnter Lösungen als Funktion der Jodkonzentration für Temperaturen zwischen 10 und 30° ab. Mit Hilfe dieses Diagramms kann die Jodkonzentration gefunden werden, wenn der Extinktionskoeffizient und die Temperatur einer Lösung bestimmt werden.

Mit dieser Methode können wir Sauerstoff in Wasser in Konzentrationen von 0.005 bis 0.4 mg O_2/l bestimmen. Duplikatbestimmungen (für Wasser mit geringem Sauerstoffgehalt) geben keine grössere Differenz als 0.002 mg O_2/l.

References p. 726.

REFERENCES

[1] E. T. Pinkney and R. S. Jound, *Combustion*, 19 (1947) 35.
[2] C. W. Foulk and A. T. Bawden, *Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2045.
[3] G. W. Hewson and R. L. Rees, *J. Soc. Chem. Ind.*, 54 (1935) 254.
[4] G. A. Perley, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 241.
[5] Haslam and Moses, *J. Soc. Chem. Ind.*, 57 (1938) 344.
[6] S. Bairstow, J. Francis, and G. H. Wyatt, *Analyst*, 72 (1947) 340.
[7] F. L. Bates, D. French, and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 142.
[8] R. R. Baldwin, R. S. Bear, and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 112.
[9] R. E. Rundle, J. F. Foster, and R. R. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 2116.
[10] K. H. Meyer, *Advances in Colloid Science* (1942).
[11] R. H. Müller and M. H. McKenna, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1017.
[12] Q. H. Woodard, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6 (1934) 331.
[13] J. G. R. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 2768.
[11] H. E. Remington, J. F. McClendon, and H. von Kolnitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 13 (1931) 1245.

Received April 13th, 1948

DISCUSSION

In the discussion the point was stressed that in any procedure based on the principle of Winkler's method the accuracy of determining the iodine should be in harmony with the relatively high blank and the oxygen content of the solutions of the reagents. The oxygen content can also be determined polarographically. This method is reported to be accurate and rapid.

In relation to Figures 6 and 7 was pointed out, that the nearer the light source approximates to monochromatism the straighter the calibration graph will be, because the Beer-Lambert relation applies strictly only to monochromatic light. Since the sodium lamp of the Leifo photometer is nearer to monochromatic light than the band produced with the Ilford filter 606 it may be expected to give straighter calibration curves. Suitable mercury lamp equipment is available for the Spekker absorptiometer.

Another point of primary interest which was raised is the question of the limiting concentrations of oxygen in boiler water which are of practical value. On the one hand, good sampling becomes very difficult, and on the other hand the influence of traces of oxygen on the corrosion of high-pressure boilers can be neglected compared to the direct action of the water vapour.

APPLICATIONS ANALYTIQUES DES SPECTRES INFRAROUGES DE POUDRES AUX COMPOSÉS MINÉRAUX ET A L'EAU DE CRISTALLISATION

par

JEAN LECOMTE

Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche scientifique, Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, Paris (France)

I. INTRODUCTION

Pour étudier des corps qui sont solides dans les conditions ordinaires, surtout en Chimie minérale, il est souvent impossible de trouver un cristal de dimensions suffisantes pour y tailler une lamelle, ou un solvant qui ne présente pas trop de bandes d'absorption propres. (Le tétrachlorure et le sulfure de carbone, qui se montrent les plus commodes, dissolvent vraiment peu de composés minéraux). L'examen à l'état fondu est très souvent à proscrire en raison des températures élevées qu'il faut atteindre, et il risque de s'effectuer sur un produit décomposé ou, tout au moins, modifié. Il en est de même de l'étude sur une pellicule solide, obtenue par fusion après refroidissement. Une fusion ou une dissolution empêchent aussi d'aborder de nombreux problèmes, tels que: l'étude des différentes formes cristallines ou moléculaires d'un même corps, des hydrates variés d'une même substance, etc.

Il existe donc un grand nombre de substances, dont on ne peut pas obtenir le spectre infrarouge avec ces techniques. Dans ce cas, *la méthode des poudres* conduit très souvent à d'excellents résultats. Un certain nombre d'auteurs l'avaient déjà employée avant nous: S. TOLKSDORF, A. M. TAYLOR, M. K. SEN ET A. K. GUPTA, G. CONN ET C. WU, M. M. DAVIES, G. G. B. M. SUTHERLAND. Mais ces travaux étaient restés un peu épars jusqu'au moment où *cette méthode des poudres a été systématiquement employée au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne: plusieurs centaines de spectres ont montré son importance en vue de la détermination de l'absorption dans l'infrarouge.* Nous avons poursuivi continuellement cette étude, depuis 1939, avec une série de collaborateurs. Les exemples que nous donnerons sont extraits de travaux signés par nous et par: Mme R. DUVAL ET CL. DUVAL, R. FREYMANN, P. LAMBERT, Mme F. DOUVILLÉ, Mlle A. DELAY, Mlle TH. POBEGUIN, Mlle I. LE BOURGEOIS, M. A. BOULLÉ, etc.

II. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE LA MÉTHODE DES POUDRES

a. Lorsque l'on étudie la transmission d'une poudre dans l'infrarouge, on constate que la grande longueur d'onde de ces radiations diminue considérablement la diffusion. L'épaisseur de la couche utilisée et la grosseur des grains jouent un rôle important; mais, d'une manière générale, *au-dessus de 6 μ (et même parfois de 5 μ), on peut opérer sur une couche de substance en poudre exactement comme s'il s'agissait d'une couche de liquide ou d'une lamelle cristalline.* Les maxima d'absorption se montrent parfaitement nets, et l'on peut mesurer, sinon leurs intensités absolues, du moins leurs intensités relatives. Ces renseignements se montrent généralement suffisants du point de vue analytique.

b. *Cette méthode se présente comme extrêmement générale.* On arrive ainsi à étudier une foule de composés qui auraient dû être laissés en dehors des investigations infrarouges. Bien entendu, la coloration des grains n'intervient pas. Seules des substances très dures offrent quelques difficultés de broyage; d'autres, trop déliquescentes, abîment les lamelles qui leur servent de support et fournissent une couche contenant trop d'eau pour permettre un examen.

c. *Il suffit, pour des corps non déliquescents, d'une très faible quantité de substance* (parfois une fraction de milligramme). On retrouve ainsi l'un des avantages généraux de la spectrométrie infrarouge, pour laquelle il suffit de couches très minces de substance pour obtenir une vue complète de l'absorption, dès que l'on dépasse des longueurs d'onde de quelques microns.

d. *L'examen se fait directement sur la substance dans l'état exact où elle se trouve*: il est très rare que le broyage amène une modification. Dans ce cas, on peut l'éviter en préparant une poudre à grain assez fin, ou bien encore en utilisant l'évaporation d'un solvant volatil.

III. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Avec la substance finement broyée, et au besoin tamisée à travers un tamis de soie, on constitue, sur un support transparent dans la région étudiée (sel gemme, chlorure ou bromure de potassium, etc.), une couche assez uniforme, dont l'épaisseur varie entre quelques microns et quelques dizaines de microns. Par suite des grandes longueurs d'onde utilisées, on obtient de bons résultats, même si la couche n'apparaît pas homogène: on est étonné de la tolérance que l'expérience indique comme acceptable. Pour tenir les grains en place, on recouvre la couche d'une deuxième lamelle, ce qui évite aussi un contact parfois fâcheux avec l'air humide.

En déposant, sur une des lamelles précédentes, une très mince couche de paraffine, celle-ci sert d'adhésif à la poudre qu'il suffit de frotter avec le doigt, jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. Enfin, on réussit parfois à constituer la couche pulvérulente par évaporation d'un solvant volatil, à condition que ce dernier ne forme pas d'associations moléculaires ou de composés définis avec la substance à étudier. Il arrive même, dans le cas de composés déliquescents, qu'un solvant avide d'eau enlève l'eau nuisible.

IV. RÉSULTATS

Une étude intéressante d'oxydes métalliques des types X-O (exemple CaO), XO_2 (exemple TiO_2), X_2O_3 (exemple Al_2O_3), de borates métalliques, de fluorures métalliques, de quelques dérivés halogénés du cuivre, du cadmium et du zinc, a été faite à la Sorbonne, entre 15 et 70 μ, par M. PARODI. Nous nous bornerons ici à la partie du spectre comprise entre 6 et 20 μ, et nous donnerons quelques exemples, relatifs aux points suivants: a. Identification d'un groupement fonctionnel déterminé; b. Spectres infrarouges des complexes; c. Etablissement de la structure moléculaire; d. Etude des groupements OH et H_2O contenus dans des substances minérales ou organiques; e. Détermination des degrés de condensation.

a. *Identification d'un groupement fonctionnel.* On sait, suivant des résultats déjà anciens, qu'en première approximation, chaque groupement fonctionnel possède, dans l'infrarouge, un certain nombre de bandes caractéristiques. C'est ainsi, qu'avec les collaborateurs indiqués ci-dessus, nous avons entrepris une étude systématique des sels métalliques correspondant aux différents radicaux suivants des acides oxygénés:

XO_2 dans les nitrites et les métaborates;

XO_3 dans les carbonates et les bicarbonates, nitrates, chlorates, bromates, iodates, sulfites, métaphosphates, métasilicates;

XO_4 dans les sulfates et persulfates, chromates, perchlorates, periodates, arséniates, orthophosphates, molybdates, tungstates, manganates et permanganates, sélénates, silicates;

X_2O_5 dans les bisulfites;

X_2O_7 dans les pyrophosphates, bichromates et pyrouranates.

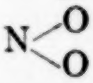
Parmi d'autres sels métalliques, signalons aussi les thiosulfates, un hydrosulfite, des dithionates, des trithionates, des thiocarbonates, etc.

Si les spectres infrarouges avaient pour seul but de mettre en évidence, dans une molécule, la présence d'un groupement déterminé, ou de déceler une faible quantité d'un sel, ils ne présenteraient souvent qu'un intérêt assez mince. *Ce que ne donnent pas beaucoup d'autres méthodes, ce sont les renseignements sur la structure des molécules, et la manière dont les différents atomes sont miés entre eux.* Par exemple, les phosphates suivants: PO_4Li_3, PO_4Na_3, $(PO_4)_2Ca_3$, PO_4Cr, $(PO_4)_2Mn_3$, $(PO_4)_2Fe_3$, $(PO_4)_2Cu_3$, PO_4Ag_3, $(PO_4)_2Cd_3$, PO_4La, PO_4Ce, $(PO_4)_4Ce_3$, $(PO_4)_4Th_3$, $4H_2O$, $(PO_4)_2Ba_3$ et probablement aussi: $(PO_4)_2Mg_3$, PO_4Nd, PO_4Fe et $PO_4(NH_4)_3$ possèdent un ion PO_4 avec une structure sensiblement tétraédrale régulière; mais, avec les composés intitulés: PO_4B, PO_4Tl_3, PO_4Bi, nous n'avons plus affaire au même groupement PO_4, car ils ne possèdent pas les mêmes bandes d'absorption que les orthophosphates précédents. Avec les phosphates de nickel et de cobalt, $(PO_4)_2Ni_3 \cdot 8H_2O$ et $(PO_4)_2Co_3 \cdot 8H_2O$, nous avons certainement affaire à des complexes, car le spectre infrarouge se présente comme beaucoup plus touffu. A partir des résultats concernant les orthophosphates, il devient possible de prévoir le nombre et la position des bandes appartenant aux phophates acides du type PO_4HMe_2 ou PO_4H_2Me, dont nous avons étudié une bonne douzaine de représentants.

L'étude des vibrations moléculaires des thiosulfates permet de confirmer le comportement différent des deux atomes de soufre: celui qui est placé au centre de gravité du tétraèdre se présente comme hexavalent, et l'autre, qui se trouve placé à l'un des sommets, reste bivalent.

En dehors des séries précédentes, d'autres composés minéraux comme BF_4K, SbOCl, BiOCl, etc., ont montré un spectre d'absorption infrarouge caractéristique.

b. *Spectres infrarouges des complexes.* Nous avons étudié, avec Mme R. DUVAL ET CL. DUVAL, les spectres infrarouges de 42 complexes parfaits, notamment d'hexammines et de pentammines du cobalt et du chrome. Même pour des composés très fragiles, nous n'avons rencontré aucune difficulté, et ils s'étudient sans aucune modification possible dans leur état. Il existe un certain nombre de bandes d'absorption caractéristiques du complexe lui-même, et d'autres signalent, au contraire, la présence des groupements chimiques compris dans la molécule. Ainsi avec le dithionate de cobalti-formo-pentammine, nous aurons des maxima communs à toutes les pentammines, et, en plus, des maxima caractérisant les groupements dithionate et formique. Il se montre indifférent que les groupements se trouvent à l'état dissimulé ou à l'état d'ion libre. Le spectre infrarouge ne permet donc pas de distinguer deux métamères d'ionisation.

Quoique, d'après la théorie de WERNER, les cobaltipentammines, renfermant le radical $[CoY\,(NH_3)_5]^{++}$, ne doivent pas présenter d'isomères, on avait cru pouvoir isoler deux sels xantho et isoxanthocobaltique, répondant à la même formule: $Cl_2\,[Co(NO_2)\,(NH_3)_5]$. D'après nos déterminations dans l'infrarouge, il ne peut être question d'une isomérie provenant du groupement NO_2, telle que  $N\langle{}^{O}_{O}$ et $O-N=O$, et le passage de la couleur jaune dans le xantho à une teinte rougeâtre dans l'isoxantho provient probablement d'impuretés (en particulier de traces de chlorure purpuréo 4 de nitrite xanthocobaltique).

c. *Etablissement de la structure moléculaire.* Le groupement XO_3, que nous prendrons comme exemple, peut présenter une structure plane avec l'atome X au centre du plan formé par les trois atomes d'oxygène, ou bien une structure pyramidale, l'atome X se trouvant en dehors du plan des trois atomes d'oxygène. Dans le premier cas, on prévoit que, sur les quatre vibrations fondamentales distinctes, trois seulement seront actives en absorption (une simple de deux doubles dégénérées). Avec la structure pyramidale, les quatre vibrations donneront des maxima dans l'infrarouge. De plus, avec la structure plane, on sait que seulement les deux vibrations dégénérées se retrouveront dans le spectre de diffusion, alors que les quatre vibrations fondamentales y apparaîtront aussi avec la structure pyramidale. Avec ce critérium, CO_3, NO_3, etc. se présentent comme plans dans les sels métalliques, et ClO_3, BrO_3, IO_3, SO_3, etc. comme pyramidaux. Suivant nos mesures, les stannates anhydres de Pb et de Ba se rangent aussi dans la première catégorie, mais l'existence d'eau dans le stannate de cuivre amène une déformation de la molécule.

Passant ensuite aux bicarbonates, l'axe ternaire disparaît, ainsi qu'en témoignent les dédoublements des vibrations dégénérées de l'ion CO_3. Les groupements CO_3 plans sont disposés parallèlement les uns aux autres, avec une certaine distance entre deux groupements voisins. Les atomes d'hydrogène se trouvent sur une perpendiculaire aux plans CO_3 entre deux atomes d'oxygène de deux groupements CO_3 voisins, et forment une sorte de pont entre eux.

Les thiocarbonates donnent une structure plane, analogue à celle des carbonates avec l'ion CS_3 plan. Les spectres infrarouges indiquent la formation d'une petite quantité de bithiocarbonate (avec l'ion CS_3H^-), qui est analogue aux bicarbonates, et que l'analyse chimique n'est pas assez sensible pour déceler.

Avec l'ion dithionate, les deux groupements SO_3 peuvent être disposés de manière que les atomes d'oxygène soient en regard les uns des autres, ou bien que les atomes d'oxygène de l'un des groupements tombent dans le vide laissé entre ceux de l'autre groupement. Dans un cas, la projection sur un plan, perpendiculaire à l'axe S-S, sera un triangle équilatéral, et, dans l'autre cas, un hexagone. Les spectres infrarouges permettent de discuter la structure la plus probable.

Un certain nombre d'azotures métalliques possèdent un nombre de bandes supérieur à ce que l'on peut attendre avec les trois atomes d'azote disposés en ligne droite. Il existe probablement plusieurs structures différentes, dont on peut indiquer schématiquement deux d'entre elles par: $N \equiv N - N$ et $N = N - N$.

d. *Etude des groupements OH et H_2O contenus dans les molécules.* Ils se caractérisent par des bandes d'absorption propres, situées entre le visible et 6 μ environ. C'est ainsi que l'examen d'une vingtaine d'hydroxydes métalliques a fait apparaître une ou deux bandes dans la région de 6.5 μ à 8 μ, suivant qu'ils répondent à la formule: $X\text{-}(OH)$, $X(OH)_2$, $X(OH)_3$, $X(OH)_4$. Mais la présence des molécules d'eau exerce une influence importante sur le reste du spectre, soit en modifiant la symétrie moléculaire, soit en faisant apparaître de nouvelles vibrations du réseau cristallin. Un excellent exemple se rencontre dans notre étude des oxalates de calcium, pour lesquels les spectres infrarouges, joints aux diagrammes de rayons X et aux courbes de déshydratation, ont servi à mettre en évidence, en dehors du sel anhydre, du sel à une molécule d'eau, trois autres formes, possédant des caractères cristallographiques différents, avec une quantité d'eau voisine de trois molécules, mais qui ne semble être rigoureusement trois molécules dans aucun cas.

Lorsque l'on étudie un même composé avec différents degrés d'hydratation, des sulfates par exemple, depuis le sel anhydre jusqu'à des composés avec 7 molécules d'eau, les bandes caractéristiques de l'ion, ici le radical SO_4, ne restent constantes, ni en nombre ni en position. Comme il s'agit d'une région, dans laquelle l'eau ne possède pas de bandes d'absorption propres, on est conduit à admettre que la présence de l'eau produit une déformation de l'ion SO_4 supposé posséder la symétrie tétraédrale régulière, ou bien encore que l'on doit considérer, en première approximation une ou plusieurs molécules d'eau directement reliées à l'ion sulfate qu'il faudrait écrire SO_4xH_2O, et qui, dès lors, ne possèderait plus les mêmes modes de vibration que l'ion SO_4 isolé.

e. *Détermination des degrés de condensation.* Une étude préliminaire sur les trimétaphosphates métalliques a montré qu'il existe un spectre infrarouge type, qui confirme la stabilité du trimétaphosphate de sodium, quelles que soient a) son origine et la température de préparation, b) la filiation suivie, même après fusion. On peut ainsi savoir immédiatement si la méthode de préparation a été correctement conduite, ce qui est particulièrement important pour les trimétaphosphates insolubles.

RÉSUMÉ

Cette brève revue montre que les spectres d'absorption infrarouges sont capables de fournir des renseignements fort importants, au point de vue analytique, en utilisant la méthode des poudres.

SUMMARY

This short reviews shows that the infrared absorption spectra obtained from the powder method are capable to give analytically very important indications.

ZUSAMMENFASSUNG

Diese kurze Übersicht zeigt, dass die ultraroten Absorptionsspektra mit Hilfe der Pulvermethode in der Lage sind, Angaben zu verschaffen, welche vom analytischen Standpunkte aus sehr bedeutend sind.

Reçu le 26 mars 1948

DISCUSSION

Dr C. **La Lau** (Amsterdam): Dans certains cas, il peut être avantageux, pour l'étude des substances dans l'infrarouge, de procéder par réflexion, et non par transmission.

Réponse: La méthode est intéressante, en principe, mais les pouvoirs réflecteurs restent souvent faibles, surtout pour les composés organiques.

Dr H. W. **Thompson** (Oxford): A Oxford, on poursuit actuellement des recherches par la méthode de réflexion. On ne possède encore que des résultats préliminaires. Il est hors de doute qu'il existe des différences entre les positions des maxima d'absorption et de réflexion, de sorte que des études plus poussées se montrent désirables.

Remarques du Dr H. W. THOMPSON (Oxford):

1. Il n'est pas douteux que la méthode des poudres, développée par le Dr LECOMTE, permette l'étude d'une foule de substances à l'état solide.

2. Pour éviter la présence de radiations infrarouges diffusées, ce qui produit une grande perte d'énergie dans l'emploi de la méthode des poudres, on cencentre le faisceau incident sur la poudre. On forme ensuite, sur la fente du spectrographe, une image très nette de la poudre. Lorsque l'on emploie le spectrographe BECKMAN, il est particulièrement important de procéder ainsi.

3. Il convient de faire attention à ce que des poudres de substances, étudiées en suspension dans un liquide, peuvent donner lieu à l'effet de CHRISTIANSEN, lorsque l'indice de réfraction du liquide devient égal à celui de la poudre. On observe alors un maximum de transmission qui fausse complètement la position des bandes d'absorption voisines. Nous avons observé personnellement cet effet avec des substances cancérigènes.

Dr LECOMTE: Je me bornerai à indiquer que l'usage d'une couche de paraffine solide pour servir de support à la poudre étudiée, nous a rendu de grands services et qu'on évite ainsi l'effet de CHRISTIANSEN, présenté avec des suspensions dans l'huile de paraffine.

THE ANALYTICAL APPLICATION OF INFRA-RED SPECTROPHOTOMETRY

by

C. LA LAU

Research Laboratory of the N.V. De Bataafse Petroleum Maatschappij,
Amsterdam (Netherlands)

I. INTRODUCTION AND INSTRUMENTATION

The existence of the infra-red radiation (discovered by W. HERSCHEL 1800) and of the infra-red absorption by various compounds (COBLENTZ[1]) has been known already for a long time.

However, only after an impressive development of the means of detection of infra-red radiation and of the production of large optical crystals, particularly rocksalt, did the infra-red spectroscopy become a valuable tool in analytical chemistry.

Thus, during the past ten years infra-red spectroscopy has been successfully applied to a large variety of analytical problems.

Several types of infrared-spectrophotometers are now commercially available and the schematic optical design of a modern routine instrument (Beckman IR-2) is shown in Fig. 1.

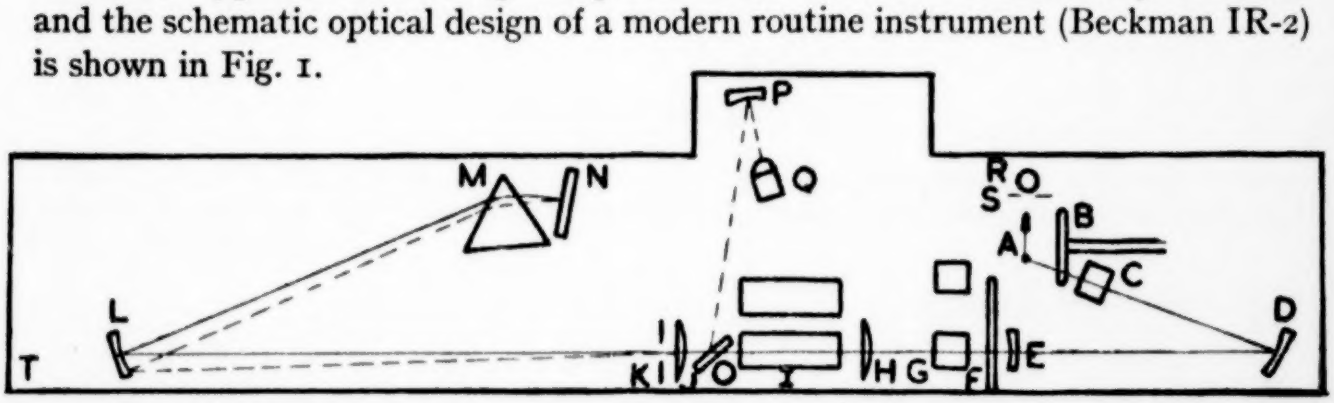


Fig. 1. Schematic optical design of a modern routine infrared-spectrophotometer

The condensing mirror (D) combined with a set of rocksalt lenses forms an image of the light source (A), a nernst glower, on the entrance slit (K). The entrance slit (K) being in the focal plane of the collimating mirror (L) the latter throws the radiation as a parallel beam at the rocksalt-prism (M). After passing the prism the radiation is reflected towards the prism by the rotatable plane Littrow-mirror (N). Dispersed a second time by the prism the light is focused by L on the plane of the exit slit just below the entrance slit.

---

* Courtesy of BECKMAN Nat. Tech. Laboratories, Pasadena, Cal. (U.S.A.).

Thus in the plane of the exit slit a spectrum is obtained, a small wavelength interval of which passes the exit slit and its intensity is measured by the very sensitive thermocouple (Q).

The spectral band width used in actual analysis is of the order of magnitude of 0.1 micron. By adjusting the position of the Littrow-mirror the desired wavelength is selected. The light beam passes the liquid-absorption cell (G) between the concave lens (E) and the plane-convex (H) as a collimated beam.

The utmost care has been taken to reduce the experimental errors in the transmission or optical density measurements. The otherwise very troublesome zero-drift caused by slow temperature changes of the surroundings of the thermocouple has been eliminated completely by using the interrupted beam principle.

The signal (light beam) is interrupted ten times per second by the rotating shutter B. When this tuned radiation is absorbed by the fast thermo-element a ten cycle electric signal results. As the amplifier is tuned to amplify a ten cycle per second signal random temperature changes are neglected by the detecting-system.

Moreover the light emission of the nernst glower has been stabilised to be constant within 0.1 % by means of a photoelectric regulator (R).

It is well-known that the glower emits nearly as a "black-body" radiator having its emission maximum around 1.8 micron. (The exact position depends upon the exact operation temperature).

Towards longer wave lengths the emitted energy falls off rapidly.

On the other hand the short wave length radiation will be scattered much more than long wave length radiation because of imperfections in the optical system.

Therefore, at long wave length settings the radiation passing the exit slit will contain a considerable amount of short-wave length (or false) radiation.

This false radiation is eliminated by using a thin glass instead of a metal rotating shutter in the 9–15 micron region.

The short wave length radiation passing the glass shutter uninterrupted and not tuned at 10 cycles per second is not "seen" by the thermocouple.

Using a rocksalt prism the instrument covers the range from 1 to 15 micron, the best resolution being obtained from about 7 to 15 micron.

For general analytical purpose the "rocksalt region" appears to be the most useful one.

In case of special interest in –OH or –CH valence stretching vibrations lithium fluoride is the best suited prism material covering the 2.5–5.5 micron range.

The range from 15 micron to 25 micron, can be covered by a potassium-bromide prism and optics, and will be useful in the case of halogen- or sulphur-containing molecules but probably mainly for research problems.

The Beckman IR–2 can be used either for direct transmission (or optical density) readings at selected wavelength-settings or it can be used with a balancing potentiometer-recorder to record intensity versus wavelength. An absorbing substance placed in the light path will give its absorption spectrum superposed on the sloping energy background curve.

Recording

In recording from longer to shorter wavelength the slits have to be narrowed each time the direct energy curve reaches nearly full scale deflection.

By linking the slit-opening knob to the wavelength drive it will be possible to obtain a more or less constant direct energy output.

Even then it will be necessary to run the direct energy curve and the absorption curve separately. Slight irreproducibility of wavelength setting and changes in H_2O or CO_2, contents of the air, for instance, introduce errors in the transmission values.

These sources or errors are eliminated only by using a double beam type instrument; here two beams of equal intensity are used, one passing through the sample cell, the other passing the blank cell. Absorption by the sample causes an unbalance in the receiver system; this unbalance forces an "equalizing" shutter to move in the blank beam until the part of the blank beam reaching the receiver is equal to the energy transmitted by the sample. At the same time a recording pen linked to the shutter records the transmission.

The main trouble in using the double beam system is the difficulty to get and keep the rocksalt-window-cells sufficiently matched.

The time needed for scanning the rocksalt region (1–15 micron) varies from about fifteen minutes to several hours depending upon the instrument and the required resolution.

In analytical practice usually only a short wavelength-region has to be scanned with accordingly reduced recording time.

II. APPLICATION OF THE INFRARED ABSORPTION SPECTRUM

All chemical substances show preferential absorption of infrared radiation (except for a few consisting of single homonuclear molecules, like H_2, O_2 and N_2).

The ratio of the intensity (I_λ^*) of the radiation transmitted by a sample to the intensity ($I_{o\lambda}^*$) falling on the sample is called the transmission T_λ:

$T_\lambda = \dfrac{I_\lambda}{I_{o\lambda}}$; a closely related quantity is $D_\lambda = -{}^{10}\log T_\lambda$ the optical density*

Cet. par. the value of T_λ for a certain compound varies considerably with the wavelength, the T_λ versus λ-curve showing a number of more or less intense minima, (absorption-spectrum).

Infrared spectrum is characteristic

Because of the fact that different molecules have a different infrared absorption spectrum, characterised by the position of the bands, the infrared spectra can be used both for identification and for quantitative analysis.

---

* Corrected for reflection losses.

Combined with other methods the infrared spectrum assists in the elucidation of the molecular-structure of new prepared compounds.

Origin

The origin of the infrared absorption lies in the possibility of vibrations of the atoms of a molecule around their equilibrium position; of these vibrations, those giving dipole moment variations cause infrared absorption.

An interesting fact is that although all infrared bands are due to the vibrations of the molecule as a whole, part of these bands to a first approximation are mainly due to the presence of a certain functional group in the molecule.

Functional groups

For instance all non-associated molecules containing the OH-group show a band at about 2.76 micron.

The > NH group has a band between 2.87 and 3.10 micron. All mercaptanes show a band at about 3.9 micron due to the –SH group. All these bands originate from a X-H bond-stretching vibration.

The carbonyl group causes the appearance of a band somewhere between 5.4 and 6.5 micron due to the $> C = O$ double bond stretching vibration.

Its more exact position depends upon the type of molecule containing the $C = O$ group.

Identification

Often the identification is wanted of compounds available in a pure state for comparison or whose spectra are already at hand and used for "fingerprinting".

For a nearly pure compound coincidence of its strong and moderate bands with the bands of the comparison spectrum proves its identity. The strongest bands of an impurity showing up as weak "extra" bands in the spectrum of the pure compound sometimes enable one to identify the impurity.

Isomers

Isomeric molecules have different infrared spectra. Thus in a mixture of 1–2 and 1–3 dibromo propane the 1–2 isomer can be detected as impurity in a concentration as low as 0.5 %[2].

Quantitative analysis

Calibration for this two component analysis is done by scanning a short section of the spectrum around the 7.29 micron 1.2–dibromopropane band (Fig. 2). This is done for a number of concentrations and the ratio of $\frac{B-A}{B}$ is plotted versus percent concentration 1.2–dibromopropane.

References p. 743.

In the range 0.5–5.0 % 1.2-dibromopropane this plotting gives a smooth curve, the value $\frac{B-A}{B}$ varying from 0.04 to 0.20. Using the calibration curve the measured $\frac{B-A}{B}$ of a sample gives its 1–2 dibromopropane concentration. By similar techniques a few percent of propylene dichloride in ethylene dichloride is detected, limit $\simeq$ 0.1 %.

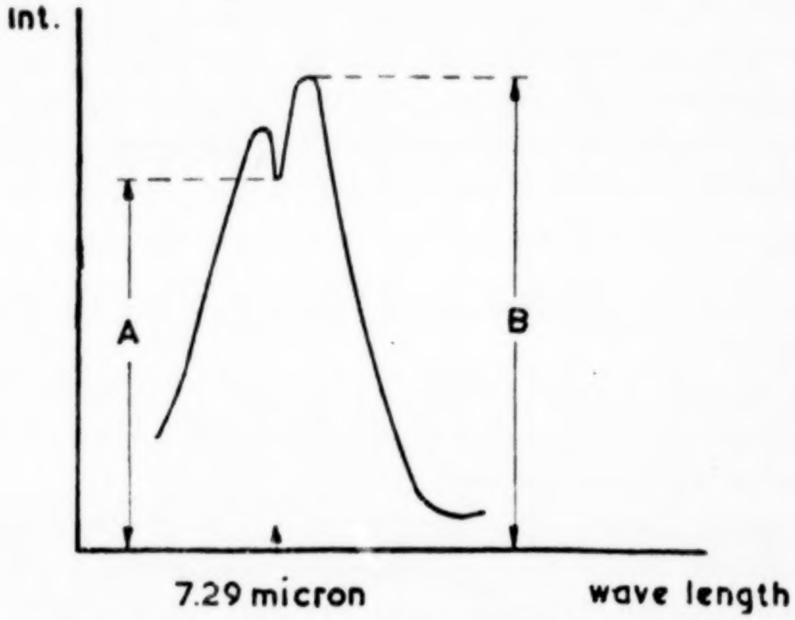


Fig. 2. Section of 1.2-dibromopropane spectrum

Multicomponent analysis

An analysis for five or even more components can be made in a graphical way using properly chosen sets of calibration curves. But the calibration is no longer based on mixtures of known composition.

When many analyses for same type of mixture have to be made, time will be saved by using a combined mathematical and graphical method.

It is assumed that for monochromatic radiation the optical density of a mixture is equal to the sum of the optical densities of the components:

$$D_\lambda = d_{\lambda 1} + d_{\lambda 2} + \ldots . \, d_{\lambda n} \qquad (1),$$

and that the optical density $d_{\lambda i}$ of a component i can be written as:

$$d_{\lambda i} = \varepsilon_{\lambda i} c_i l (= \gamma_{\lambda i} c_i) \qquad (2)$$

$\varepsilon_{\lambda i}$ = extinction-coefficient for the i^{th}-component at wavelength λ
c_i = concentration of component i in grams per litre
l = cell-thickness in cm

If only one cell-thickness is used in calibration and analysis, equation (2) can be simplified by introducing the "pseudo-extinction" coefficient $\gamma_{\lambda i} (= \varepsilon_{\lambda i} \cdot l)$:

$$D_\lambda = \gamma_{\lambda 1} c_1 + \gamma_{\lambda 2} c_2 \ldots . + \gamma_{\lambda n} c_n \qquad (3)$$

References p. 743.

In case of a three component analysis from the absorption spectra of the three pure compounds three wavelengths are selected in such a way, that at each setting respectively one of the components is a strong absorber while the remaining two show only weak absorption.

Thus we obtain for three components the three equations (4a, b, c) at the respective wavelength settings, representing the optical densities as linear functions of the concentrations:

$$D_1 = \underline{\gamma_{11}c_1} + \gamma_{12}c_2 + \gamma_{13}c_3 \tag{4a}$$

$$D_2 = \gamma_{21}c_1 + \underline{\gamma_{22}c_2} + \gamma_{23}c_3 \tag{4b}$$

$$D_3 = \gamma_{31}c_1 + \gamma_{32}c_2 + \underline{\gamma_{33}c_3} \tag{4c}$$

The coefficients γ can be obtained from the calibrations performed with the pure components.

The γ_{ij} for $i = j$ will be large compared with γ_{ij} for $i \neq j$ if proper absorption bands have been selected.

The calibration is done by measuring the optical density of each pure component at each selected wavelength as a function of its concentration and plotting optical density versus concentration curves.

In some cases these plots are straight lines indicating a strict validity of the law of Beer-Lambert. The curves for all the components at the same wavelength setting are plotted combined in one graph (Fig. 3). Usually the curve representing the strong absorbing component deviates from the straight line (1) (deviation from Beer's law) and is given by the dotted line.

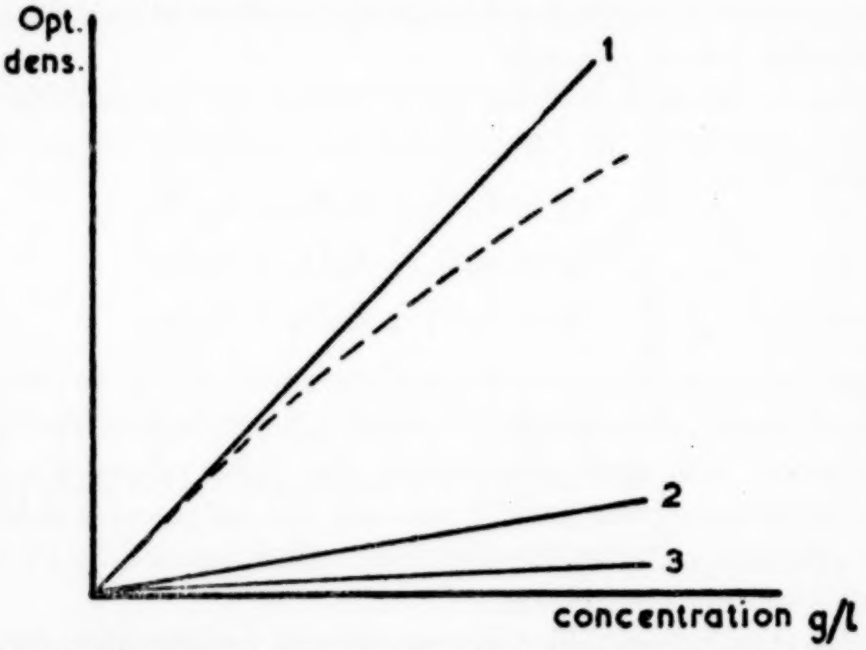


Fig. 3. Combined curves for all components at same wave-length setting

In actual analysis of this three component mixture the optical densities of its solution are measured at the three wavelength positions and after correction for the solvent absorption we get the values D_1, D_2 and D_3 for the optical densities.

Neglecting the contributions* of the minor absorber to the measured optical densities we obtain the simplified equations (5a, b and c) from equation (4):

$$D_1 = \gamma_{11}c_1 \tag{5a}$$

$$D_2 = \gamma_{22}c_2 \tag{5b}$$

$$D_3 = \gamma_{33}c_3 \tag{5c}$$

Equations 5a, 5b and 5c are the mathematical expression for Curve (1) in Fig. 3 and the corresponding curves at the two other wavelength settings. From the Curve (1) in Fig. 3 and the measured optical density D_1 we get to a first approximation the concentration c_1 of component one. In a similar way from D_2 and D_3 we get c_2 and c_3.

Using these approximative c_2 and c_3 values and the Curves 2 and 3 in Fig. 3 we obtain the contribution of these "minor-absorbers" to the measured optical density D_1.

This contribution has to be subtracted from D_1 giving a corrected value of D_1.

By a similar procedure also D_2 and D_3 are corrected. These "corrected" D's are used to get a better approximation of the respective concentrations. This is the well-known procedure of successive-approximations.

Recently DAASCH published an application of this method for the analysis of 1.2.3.4.5.6.-hexachloro-cyclohexane isomers[3].

As already discussed by BRATTAIN and collaborators[4] the graphical computation is rather cumbersome and when many samples of the same type are to be analysed a more mathematical method will shorten the time of calculation and probably give a somewhat better accuracy.

The system of linear equations (4) is solved for the concentrations c using a method published by P. D. CROUT[5] and the equations (6) are obtained:

$$c_1 = \delta_{11}D_1 + \delta_{12}D_2 + \delta_{13}D_3 \tag{6a}$$

$$c_2 = \delta_{21}D_1 + \delta_{22}D_2 + \delta_{23}D_3 \tag{6b}$$

$$c_3 = \delta_{31}D_1 + \delta_{32}D_2 + \delta_{33}D_3 \tag{6c}$$

Here the coefficients δ are functions of the previous γ's. In case of strict validity of the law of BEER-LAMBERT the γ's were independent of the concentration and the equations (6) will give immediately the right values of c. Often, however, there were deviations from BEER's law and the values of γ used in equations (4) are rather arbitrarily chosen intermediate values exact only at one concentration of the corresponding component.

The calibration includes in this case curves representing for each component the deviations of the real optical density from that calculated from Beer's law on the base of the chosen γ, as function of the concentration[4].

From the approximative concentrations and the difference-optical density curves corrected "D" values are obtained and substituted in equations (6) to obtain the c's in a better approximation.

---

* Respectively $\gamma_{12}c_2 + \gamma_{13}c_3$; $\gamma_{21}c_1 + \gamma_{23}c_3$ and $\gamma_{31}c_1 + \gamma_{32}c_2$ of eq. (4).

In this way a 6 component C_4-gasanalysis can be performed with an accuracy of ± 0.5 % of total sample, for a mixture of n.butane, iso-butane, 1-butene, isobutene, cis-2-butene and trans-2-butene.

As the required cell thickness usually ranges from 1.0 mm down to about 0.01 mm for liquid cells and for instance 10 cm gascells at pressure of less than one atmosphere are used, infrared analysis will require minute quantities of sample.

III. I.R.G.A.

A brief summary of infrared methods should mention the infrared-gas analyser or IRGA which differs completely from common spectrographic instruments.

Although its application is restricted to one component analyses for relatively light molecules such as CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4 and possibly some C_3 or C_4 compounds, this instrument will be useful for continuous plant stream control.

It is suited for this purpose because of its sturdy construction and low price when compared with an infrared spectrophotometer.

The instrument has no dispersing system but selectivity is obtained by using an amount of the pure component as its own analyser. The method of measurement is illustrated in Fig. 4.

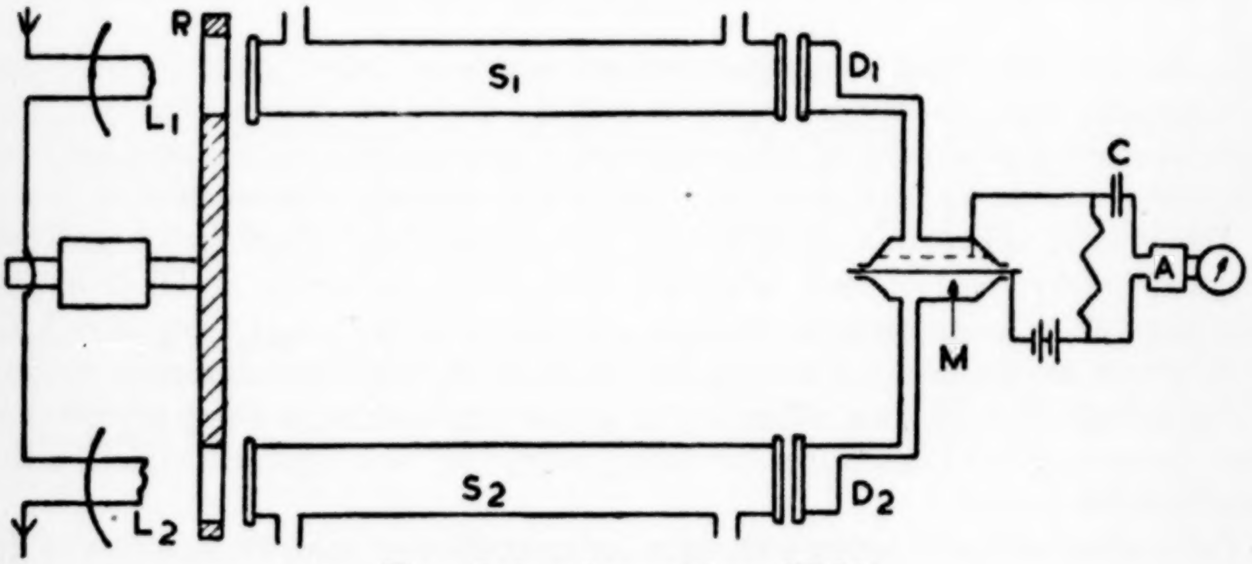


Fig. 4. Infrared gas analyser (IRGA)

Continuous radiation from two identical electrically heated nichrome wires (L_1 and L_2) passes in two nearly collimated parallel beams, the rocksalt window-closed tubes (S_1 and S_2), and enters the detector cells (D_1 and D_2).

A rotating shutter R interrupts both beams simultaneously with a definite frequency in order to eliminate zerodrifts.

References p. 743.

Assuming that CO_2 has to be determined, both detector cells are filled with pure CO_2 at equal pressures.

Radiation entering the detector cells will be selectively absorbed by the CO_2 according to its absorption spectrum.

The periodically absorbed radiation produces a periodic heating effect and pressure change in each detection cell.

These cells D_1 and D_2 are separated from each other by a thin metal diaphragm M; M and a fixed perforated metal plate at short distance form the plates of an electrical condenser.

Any pressure difference between the detector cell gases results in deformation of the diaphragm and a variation of the condenser capacity.

The capacity-variations are measured as a periodic electric signal that is amplified electronically and is either read on a pointer instrument or recorded.

As long as no absorption of radiation that CO_2 is able to absorb occurs in the tubes S_1 and S_2, the pressure variations in D_1 and D_2 are equal and simultaneous and there will be no "signal".

But as soon as some CO_2 enters tube S_1 part of the radiation that otherwise contributed to the heating of D_1, is absorbed before it enters D_1. Thus D_1 is less heated than D_2 and the resulting periodical pressure difference will give an electric signal. The scale readings are empirically calibrated for the CO_2-concentration.

IV. COMPARISON WITH ULTRAVIOLET ABSORPTION-SPECTROPHOTOMETRY

In modern ultraviolet technique the spectrum is no longer photographed but the monochromatic radiation leaving an exit slit is measured by a photocell. The time consuming processing of the exposed film or plate and photometric step are eliminated and direct reading or recording of the intensity is possible.

The field of application of ultraviolet-absorption-spectrophotometric analysis is restricted by the fact that saturated compounds containing C, H, O and N in general show no appreciable absorption at wavelengths longer than 2200 Å U.

However, for the analysis of complicated mixtures this restriction may become an advantage. For instance when one or a few ultraviolet-absorbing compounds have to be analysed in mixtures consisting mainly out of components transparent to ultraviolet.

Calibration and calculation technique for quantitative analysis is similar to the technique used in the infrared.

SUMMARY

In this article a brief survey will be given of modern infrared spectroscopy in so far as instrumentation and analytical procedure are concerned. No theoretical considerations dealing with the relation between the infrared absorption spectrum and molecule structure are given.

References p. 743.

Section I gives a brief description and discussion of a modern infrared spectrophotometer.

Section II deals with the infrared spectrum and its applications in analysis.

Section III gives a description of a revolutionary new type of instrument, the Infrared Gas Analyser (PFUND apparatus).

Section IV Appendix. Comparison of infrared with ultraviolet spectrophotometry.

RÉSUMÉ

Dans cet article, on présente une brève revue de la spectroscopie moderne en lumière infrarouge, surtout en ce qui concerne l'instrumentation et les procédés analytiques.

Il n'est pas donné de considérations théoriques traitant la relation entre le spectre d'absorption infrarouge et la structure moléculaire.

Section I présente une brève description et discussion d'un spectromètre moderne infrarouge.

Section II traite le spectre infrarouge et ses applications dans l'analyse.

Section III donne la description d'un type d'instrument tout à fait nouveau, l'appareil à lumière infrarouge de PFUND pour l'analyse des gaz.

Section IV Appendice. Comparaison entre la spectrophotométrie infrarouge et ultraviolette.

ZUSAMMENFASSUNG

In dem vorliegenden Artikel wird eine kurze Übersicht über die moderne Infrarotspektroskopie gegeben, was die Instrumentierung und analytische Methode betrifft. Es werden keine theoretischen Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen dem infraroten Absorptionsspektrum und der Molekülstruktur gegeben.

Abschnitt I enthält eine kurze Beschreibung und Diskussion eines modernen Infrarotspektrofotometers.

Abschnitt II behandelt das Infrarotspektrum und seine Anwendung bei der Analyse.

Abschnitt III gibt eine Beschreibung eines revolutionären neuen Instrumenttyps, des Infrarot-Gasanalysators (PFUND-Apparat).

Abschnitt IV. Anhang. Vergleich der Infrarot- mit der Ultraviolettspektrofotometrie.

REFERENCES

[1] W. W. COBLENTZ, *Investigations of Infrared Spectra*, Carnegie Institute Publication 1905.
[2] NORMAN WRIGHT, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 1.
[3] L. W. DAASCH, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 779.
[4] R. E. BRATTAIN, R. S. RASMUSSEN, AND A. M. CRAVATH, *Applied Phys.*, 14 (1943) 418.
[5] P. D. CROUT, *Trans. Am. Inst. Elec. Engrs*, 60 (1941) 1235.

Note: The booklet "*Infrared Spectroscopy, Industrial Applications and Bibliography*" (by R. B. BARNES, R. C. GORE, U. LIDDEL, AND VAN ZANDT WILLIAMS, Reinhold, New York, 1944) containing a list of 2700 literature references and the transmission-curves of 363 organic compounds will be of value for those interested in infrared spectroscopy.

Received April 1th, 1948

DISCUSSION

Prof. J. LECOMTE (Paris) stresses the fact that it is difficult to compare different spectrometers even when they are of the same type.

As Dr H. W. THOMPSON (Oxford) says, both the speed of the detecting system and the constitution of the spectrometer must be considered; so the choice of a spectrometer depends strongly on the nature of the problem under investigation.

Because of the many instrumental and experimental factors involved in infrared-spectroscopy it is not possible to "transfer" calibrations from one instrument to another.

DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE DE LA VITAMINE D_2 DANS LES PRODUITS D'IRRADIATION DE L'ERGOSTÉROL

par

G. PIRLOT

Laboratoire du Centre d'Analyse Spectrale Moléculaire, Université de Liège (Belgique)

A notre connaissance, aucune tentative n'a été faite jusqu'à présent en vue de l'application de la spectroscopie d'absorption I.R. au dosage de la vitamine D_2. A l'instigation de Mr le Professeur D'OR, nous avons tenté d'utiliser la technique I.R. au dosage de la vitamine D_2 dans les produits d'irradiation de l'ergostérol. Nous appellerons "résines" ces produits d'irradiation après élimination de l'ergostérol non transformé.

Dans une précédente publication[1] nous avons exposé en détail la question du dosage de la vitamine D_2 dans les résines. Nous avions proposé une solution à ce problème par application de la réaction de coloration de la vitamine D_2 avec la dichlorhydrine du glycérol, réaction mise en évidence par SOBEL[2].

Nous énumérerons succintement les substances qui, dans le produit à analyser, accompagnent généralement la vitamine D_2: ergostérol, lumistérol, tachystérol, suprastérols I et II, toxistérol et probablement certains de leurs produits d'oxydation.

Le présent travail a été réalisé au spectrophotomètre I.R. de Beckman, enregistreur, à optique de NaCl, le récepteur étant un bolomètre fourni avec l'appareil. Les différents spectres ont été pris en solution dans le CS_2, purifié pour éliminer toute trace de soufre. Dans toutes les mesures, nous avons utilisé une cellule d'absorption, d'épaisseur égale à 1 mm, à fenêtres en NaCl.

PRINCIPE DU DOSAGE

Nous n'avions en notre possession que des échantillons purs de vitamine D_2 et d'ergostérol. Du fait que nous ne pouvions mesurer avec précision le spectre des autres composés, il nous était évidemment impossible d'appliquer la méthode générale de spectrophotométrie consistant en la résolution d'un système d'équations où les inconnues sont les concentrations des différents composés se trouvant dans le mélange à analyser.

Bibliographie p. 749.

La comparaison des spectres de la vitamine D_2 et de l'ergostérol (Fig. 1) nous amène à une conclusion importante: la bande de la vitamine D_2 à 8.5 μ n'apparaît pas dans le spectre de l'ergostérol. En outre, cette bande a une forme très caractéristique (elle correspond à 2 bandes distinctes, trop rapprochées pour pouvoir être séparées avec un appareil de dispersion moyenne comme celui que nous avions à notre disposition). Cette allure serait modifiée dans le spectre d'un mélange contenant de la vitamine D_2 ainsi que d'autres substances ayant une bande dans la région de 8.5 μ (à moins que ces autres substances ne présentent une bande de position et de forme exactement semblable, ce qui semble bien improbable).

Les spectres des résines que nous avons pu examiner ne nous montrant pas une telle déformation, nous pouvons conclure que seule la vitamine D_2 présente cette bande à 8.5 μ et que les substances accompagnant généralement la vitamine D_2 dans les résines, absorbent dans cette région d'une manière relativement intense (voir spectre de l'ergostérol à la Fig. 1) mais à peu près continue.

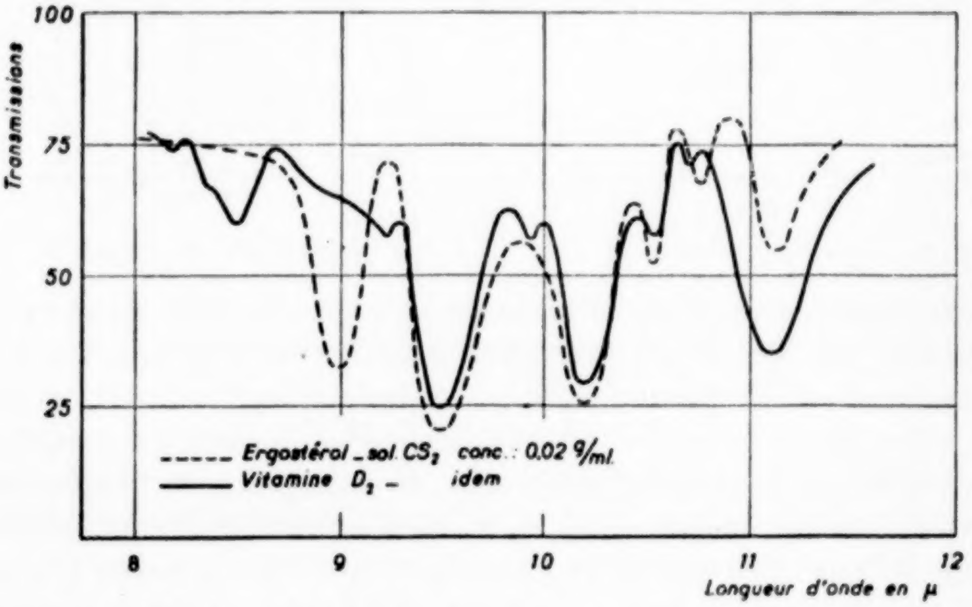


Fig. 1. Courbes d'absorption de la vitamine D_2 et de l'ergostérol

Dans ces conditions, il est évident qu'une simple mesure de l'extinction à 8.5 μ d'une solution de résine dans le CS_2 ne peut être reliée à la concentration de cette solution en vitamine D_2.

Les substances accompagnant généralement la vitamine D_2 dans les résines absorbant une partie des radiations lumineuses d'une manière uniforme, on peut envisager la question de la façon suivante: le problème revient à doser une substance présentant une bande caractéristique dans le cas où la source lumineuse est d'une nature un peu spéciale: cette source est stable pendant un enregistrement mais variera d'une manière brusque et inconnue lors de l'enregistrement suivant (cette variation d'intensité correspondra à une quantité différente des substances accompagnant la vitamine D_2). Il faut donc utiliser une methode de

Bibliographie p. 749.

compensation permettant d'éliminer l'influence de ces fluctuations fictives de la source lumineuse. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode des "lignes de base"* développée par N. WRIGHT[3] et appliquée par deux groupes de chercheurs à l'analyse des hydrocarbures[4, 5].

La méthode des lignes de base consiste à prendre comme courbe des énergies lumineuses incidentes une droite définie arbitrairement, mais une fois pour toutes, par rapport à la courbe des intensités transmises. Le plus souvent, on choisit comme ligne de base pour une longueur d'onde λ_0 — correspondant à un maximum d'absorption de la substance à doser — la droite tangente à la courbe donnant la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde, en deux points correspondant chacun à des maxima de transmission (Fig. 2). On peut également choisir arbitrairement, pour tracer la ligne de base, deux points correspondants, sur la courbe donnant l'énergie lumineuse transmise en fonction de la longueur d'onde, à deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 fixées une fois pour toutes (Fig. 3). C'est ce que font HEIGL et ses collaborateurs[4]. La ligne de base étant ainsi tracée, on peut définir une absorption conventionnelle B/A, une transmission conventionnelle C/A, et une extinction conventionnelle (log A/C). Nous qualifierons dorénavant de "conventionnelles" ces absorptions, transmission et extinction, mesurées par la méthode des lignes de base.

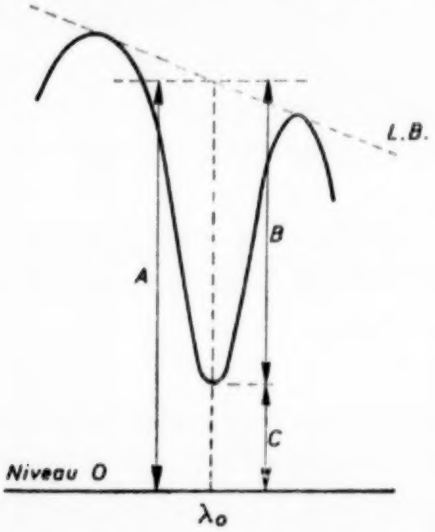


Fig. 2. Méthode des lignes de base

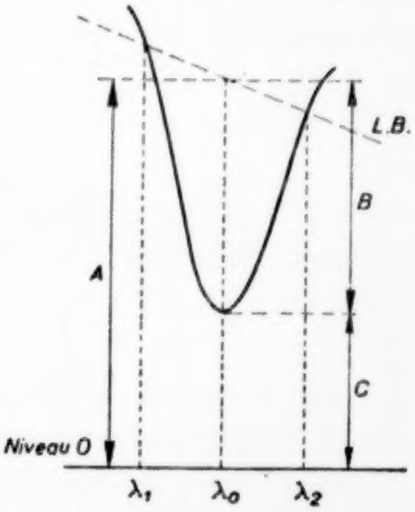


Fig. 3. Méthode des lignes de base

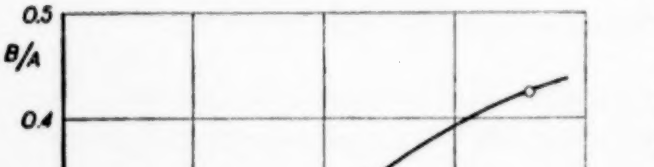


Fig. 4. Courbe de dosage de la vitamine D_2

Nous avons ainsi tracé une courbe de dosage (Fig. 4) donnant l'absorption conventionnelle, mesurée par la méthode des lignes de base, de solutions étalons de vitamine D_2 en fonction de la concentration. La Fig. 5 montre comment nous avons mesuré l'absorption (A/B) ainsi que l'allure prise par l'enregistrement pour différentes solutions de vitamine D_2.

---

* "Base line" method dans la littérature anglo-saxonne.

Bibliographie p. 749.

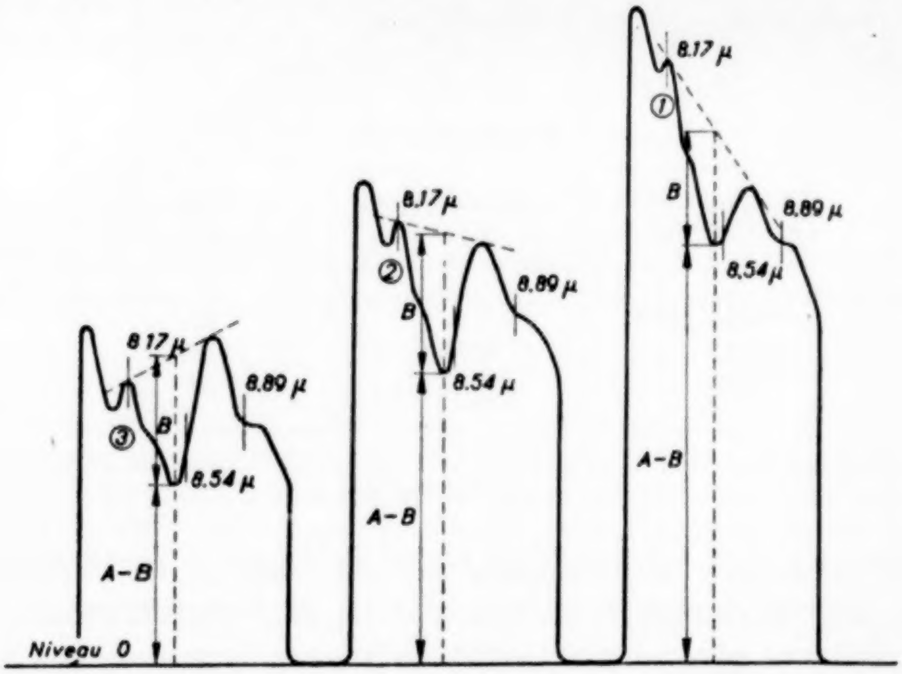


Fig. 5. Enregistrements pour différentes solutions de vitamine D_2
Courbe 1 : concentration 0.034 g par ml de CS_2
,, 2: ,, 0.055 g ,, ,, ,, ,,
,, 3: ,, 0.089 g ,, ,, ,, ,,

Un enregistrement, pris dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'établissement de la courbe de dosage, nous permettra de mesurer l'absorption de cette solution et ainsi de déterminer sa concentration en vitamine D_2. Nous avons dans la région la plus favorable pour la mesure de l'absorption (0.2 à 0.5) déterminé l'erreur quadratique moyenne au moyen d'une série de dix mesures sur une même solution.

Nous avons trouvé 2 % (erreur relative).

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES

1. Nous avons recherché l'influence de l'intensité de la lumière incidente et avons pu montrer que l'absorption conventionnelle est indépendante de cette

TABLEAU I

Courant dans le filament	Absorption conventionnelle
0.83 amp	0.33 (solution de vit. D
0.77 ,,	0.32 contenant 0.055 gr
0.72 ,,	0.315 vit. D par ml de CS_2)
0.68 ,,	0.33

Bibliographie p. 749.

intensité, bien que l'on n'utilise pas d'enregistrement de référence. Le Tableau I montre la stabilité des mesures de l'absorption conventionnelle quand on fait varier le courant passant dans le filament de Nernst.

2. Nous avons également montré que l'ergostérol ajouté à une solution déterminée de vitamine D_2 ne fait pas varier la mesure de l'absorption conventionnelle (Tableau II).

TABLEAU II

Concentration en vitamine D_2	Concentration en ergostérol	Absorption conventionnelle
0.055 g/ml	0	0.32
0.055 ,,	0.015	0.325
0.055 ,,	0.030	0.32

CONCLUSIONS

Nous voudrions maintenant examiner les avantages et les inconvénients de la méthode I.R. pour le dosage de la vitamine D_2 et, éventuellement, la comparer à d'autres techniques généralement utilisées pour le dosage de la vitamine D_2.

Spécificité

La méthode I.R. est de loin la plus spécifique et de ce fait elle est plus sûre que les méthodes colorimétriques ou celles basées sur l'absorption dans l'U.V.

Sensibilité

Le grand inconvénient de la méthode I.R. est son manque de sensibilité. Son champ d'application en est, de ce fait, limité dans de fortes proportions. Par exemple, pour une même épaisseur des cellules d'absorption, la méthode I.R. est environ 1000 fois moins sensible que la méthode U.V. Dans le cas des résines, le manque de sensibilité ne joue aucun rôle, car nous pouvons sans inconvénient prendre un échantillon suffisamment important pour obtenir un spectre convenable.

Rapidité

La méthode I.R. permet le dosage des résines en dix minutes tandis que la méthode à la dichlorhydrine que nous avions préconisée précédemment demande, à cause du traitement chimique nécessaire, environ 1 heure, compte non tenu de la préparation des réactifs.

Notons que la méthode I.R. donne, *aux erreurs d'expérience près*, les mêmes résultats que la méthode à la dichlorhydrine (Tableau III).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur D'OR, pour les excellentes critiques qu'il m'a faites lors de la conduite et de la rédaction de ce travail.

Bibliographie p. 749.

TABLEAU III

	I.R.	Dichlorhydrine
Résine I	65 %	62 %
Résine II	72 %	74 %
Résine III	80 %	79 %

M. MORREN, Directeur des Laboratoires de l'U.C.B. a également droit à notre reconnaissance pour l'obligeance avec laquelle il a mis à notre disposition les échantillons de vitamine D_2, d'ergostérol et de résines qui nous étaient nécessaires.

RÉSUMÉ

Bien que manquant de sensibilité, la spectrophotométrie I. R. est parfaitement adéquate pour le dosage de la vitamine D_2 dans les produits d'irradiation de l'ergostérol.

Aux erreurs d'expérience près, la méthode I. R. nous a donné les mêmes résultats que la méthode colorimétrique à la dichlorhydrine du glycérol.

SUMMARY

Although lacking in sensitivity, I. R. spectrophotometry is quite adequate for the determination of vitamin D_2 in the irradiation products of ergosterol. Within the limits of experimental error the I. R. method has given the same results as the glycerol dichlorohydrin colorimetric method.

ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl die Spektrophotometrie I. R. nicht sehr empfindlich ist, eignet sie sich vollkommen zur Bestimmung von Vitamin D_2 in den Irradiationsprodukten des Ergosterols.

Wenn man von den Bestimmungsfehlern absieht, sind die mit Hilfe der Methode I. R. erzielten Ergebnisse dieselben als diejenigen, die mit der kolorimetrischen Methode bei Anwendung des Dichlorhydrins des Glyzerols erzielt werden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. PIRLOT et E. V. ROUIR, *Bull. soc. chim. Belges*, 56 (1947) 296.
[2] A. SOBEL, MAYER et KRAMER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 160
[3] N. WRIGHT, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 1.
[4] J. J. HEIGL, M. F. BELL, J. U. WHITE, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 293.
[5] W. D. SEYFRIED, S. H. HASTINGS, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 298.

Reçu le 30 mars 1948

L'ANALYSE
QUANTITATIVE PAR LA SPECTROGRAPHIE RAMAN

par

G. DUYCKAERTS ET G. MICHEL

Centre d'Analyse Spectrale Moléculaire, Université de Liège (Belgique)

I. INTRODUCTION

Jusqu'en ces dernières années, la spectrographie Raman n'avait été utilisée que pour des études de structure moléculaire et pour l'analyse organique qualitative ou semi-quantitative.

Tous les travaux d'analyse quantitative parus jusqu'à présent sont basés sur la méthode interne de GERLACH, aujourd'hui classique en analyse spectrale élémentaire par émission; elle consiste à déterminer, en fonction de la composition, le rapport d'intensité de deux raies: soit une raie convenable de chaque constituant dans le cas d'un mélange binaire, soit dans le cas d'un mélange plus complexe une raie de la substance à doser et une raie d'une substance de référence introduite dans le mélange à analyser.

HANKE ET HEIDENREICH furent les premiers en 1936 à introduire la méthode de GERLACH en spectrographie Raman[1]; GOUBEAU ET THALER[2] en firent une étude systématique comparative avec la méthode basée sur la différence de noircissement de deux raies; depuis lors, elle a été utilisée, avec de légères modifications par différents laboratoires américains[3, 4, 5].

Le spectre Raman, étant un spectre de raies, on peut évidemment songer à lui appliquer les différentes méthodes de dosage mises au point pour l'analyse spectrale élémentaire par émission.

En 1937, GERLACH ET ROLLWAGEN[6] proposaient de baser une méthode quantitative d'analyse spectrale élémentaire sur la mesure de la largeur d'une raie de l'élément fondamental pour un noircissement correspondant au maximum d'une raie de l'élément à doser.

P. COHEUR[7] a montré que, dans certains cas, cette méthode d'exploitation des spectres d'émission d'élements offre des avantages sur celle basée sur la différence de noircissement de deux raies: la précision est plus grande et les résultats sont, dans une plus large mesure, indépendants des conditions de développement et de la durée d'exposition.

L. D'OR proposa d'appliquer la méthode par mesure de la largeur des raies

Bibliographie p. 760.

au dosage quantitatif par la spectrographie Raman et ce sujet fit l'objet d'une thèse de doctorat présentée par M. DEBEFVE en 1942.

Nous avons repris cette étude sur la base du travail de M. DEBEFVE. Ce rapport comprend les premiers résultats obtenus avec des mélanges binaires; nous nous proposons dans la suite d'étendre cette étude à des mélanges ternaires et plus complexes.

II. PRINCIPE DES DEUX MÉTHODES

Avant d'exposer nos résultats, il nous semble utile de donner quelques précisions sur les deux méthodes d'analyse.

a. *Méthode du rapport d'intensité des raies.* La méthode du rapport d'intensité des raies, comme nous l'avons déjà indiqué, consiste à prendre comme nombre analytique, le rapport entre l'intensité d'une raie de la substance à doser et l'intensité d'une raie de la substance de référence. Cela nécessite évidemment la connaissance du coefficient de contraste de la plaque photographique utilisée. De plus, les spectres Raman, contrairement aux spectres d'émission, sont toujours accompagnés d'un fond continu plus ou moins intense. Pour obtenir l'intensité réelle d'une raie, il faut soustraire de l'intensité correspondant au noircissement maximum de la raie, celle du fond continu.

Les noircissements du fond continu se situent généralement dans la zone de sous-exposition de la plaque photographique et il devient nécessaire, pour faire cette correction, de connaître les caractéristiques de la plaque photographique dans ce domaine.

b. *Méthode de la largeur photométrique d'une raie.* La Figure 1 représente schématiquement l'enregistrement microphotométrique d'une raie du constituant de référence A et d'une raie du constituant B à doser; la méthode consiste à prendre, comme grandeur analytique la largeur "l" de la raie du constituant A pour un noircissement égal à celui du sommet de la raie du constituant B.

Comme la mesure de cette largeur, que nous appellerons avec COHEUR la "largeur photométrique", se fait à partir de trois points de la plaque photographique possédant la même densité de noircissement, cette méthode fournit, comme l'a montré P. COHEUR dans le cas des spectres d'émission, des résultats qui sont, dans une certaine mesure, indépendants des conditions de développement de la plaque ainsi que de la durée d'exposition de celle-ci.

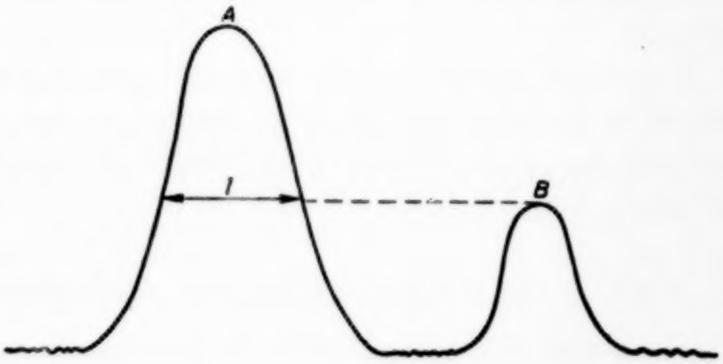


Fig. 1. Largeur photométrique

Bibliographie p. 760.

III. MATÉRIEL

Tandis que le travail de M. DEBEFVE signalé plus haut avait été fait au moyen d'un grand spectrographe Huet à trois prismes, lequel nécessitait des temps de pose relativement longs, nous avons utilisé le petit spectrographe Huet à deux prismes beaucoup plus lumineux*; sa dispersion est de l'ordre de 19 Å/mm dans la région de la raie 4358 Å du Hg utilisée comme raie excitatrice. Les spectres Raman ont été enregistrés sur des plaques Guilleminot du type "Studio" pour l'étude des mélanges cyclohexane-tétrachlorure de carbone, et sur des plaques Gevachrome pour l'étude des mélanges ortho-paraxylènes.

Toutes les plaques ont été développées à la température constante de 20° C, pendant 4 minutes.

Les différentes substances qui ont servi à la préparation des mélanges ont été, au préalable, soigneusement purifiées, de façon à réduire au minimum le fond continu du spectre et ainsi se placer dans les conditions expérimentales les plus favorables.

Les mesures de largeur photométrique ont été faites au moyen d'un densitomètre Zeiss**, tandis que les mesures de noircissement ont été faites au moyen d'un microphotomètre Kipp transformé en lecture directe.

IV. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons commencé par l'étude du mélange binaire constitué par du tétrachlorure de carbone et du cyclohexane; ce mélange se présente de façon très favorable pour la méthode par mesure de la largeur photométrique, parce que, d'une part, le spectre Raman de ces substances est très simple et que, d'autre part, certaines raies du tétrachlorure de carbone ont une largeur physique très grande.

Le second système que nous avons étudié est celui du mélange des deux isomères ortho et para du xylène; les conditions sont, dans ce cas, beaucoup moins favorables; les spectres sont plus touffus et très analogues et la largeur propre des raies est plus faible.

1. *Méthode par mesure de la largeur photométrique*

a. Comme il est impossible de reproduire exactement la largeur de la fente du spectrographe d'une expérience à l'autre, nous avons voulu nous rendre compte de son influence sur la largeur photométrique d'une raie mesurée toujours dans les mêmes conditions. Pour cela, nous avons pris sur la même plaque, une série de spectres du tétrachlorure de carbone pur avec des fentes respectives de 50, 100, 150, 200 et 300 μ; le Tableau I donne les valeurs de la largeur photométrique de la raie 459e à hauteur de la raie 790e.

---

* Nous nous plaisons à remercier vivement Mr. le Prof. DESREUX de l'amabilité qu'il a eue de mettre ce spectrographe à notre disposition.

** Celui-ci a été aimablement mis à notre disposition par M. P. COHEUR, à qui nous adressons également nos sincères remerciements.

Bibliographie p. 760.

TABLEAU I

Largeur de la fente en microns	50	100	150	200	300
Largeur photométrique en microns	270	273	268	286	339

Le densitomètre Zeiss permet en principe de faire la mesure de la largeur photométrique d'une raie avec une précision de l'ordre de $\pm$ 1.5μ.

Toutefois, la largeur mesurée dépend, d'une part, du degré de parallélisme réalisé entre la raie à mesurer et la fente de la cellule photoélectrique du densitomètre et, d'autre part, de la portion de la raie choisie pour la mesure.

En effectuant une série de mesures à différents endroits de la raie et en replaçant plusieurs fois la plaque sur le densitomètre, nous avons trouvé que la précision de la mesure de la largeur photométrique d'une raie varie entre $\pm$ 2μ et $\pm$ 4μ.

Ceci montre que, pour des fentes comprises entre 50 et 150μ, la largeur photométrique d'une raie paraît être constante, dans les limites des erreurs expérimentales (voir Tableau I) et qu'une erreur même importante dans la largeur de la fente n'aura aucune influence sur la valeur de la largeur photométrique d'une raie.

Tous les spectres des mélanges CCl_4–C_6H_{12} ont été pris avec une fente de 100 μ; ceux des mélanges ortho-paraxylènes avec une fente égale à 150 μ.

b. *Mélanges* CCl_4-C_6H_{12}. Le Tableau II reproduit les valeurs des largeurs photométriques des raies 459e, 313e, 217e, du CCl_4, correspondant au noircissement maximum de la raie 2858k du C_6H_{12}.

TABLEAU II

MÉLANGES C_6H_{12}–CCl_4

Composition du mélange % mole C_6H_{12}	Largeur photométrique en microns					
	459e CCl_4–2858 k C_6H_{12}		313e CCl_4–2858 k C_6H_{12}		217e CCl_4–2858 k C_6H_{12}	
	Temps d'exposition					
	60′	30′	60′	30′	60′	30′
5.08	567	567	—	—	—	—
9.80	374	377	367	353	432	430
14.94	259	255	253	253	272	263
20.06	190	193	193.5	200	193	193

Les résultats relatifs à la paire de raies 459e (CCl_4), 2858k (C_6H_{12}) ont été reportés sur la Figure 2.

Si l'on calcule, pour chaque composition du mélange, la moyenne des différences de largeur photométrique trouvées pour les poses de 60′ et 30′ et si l'on convertit ces différences en écarts relatifs en concentration, on trouve les valeurs suivantes:

Mélanges	5.08 %	9.80 %	14.94 %	20.06 %
Écarts relatifs en concentration en % .	—	1.8 %	1.2 %	1.3 %

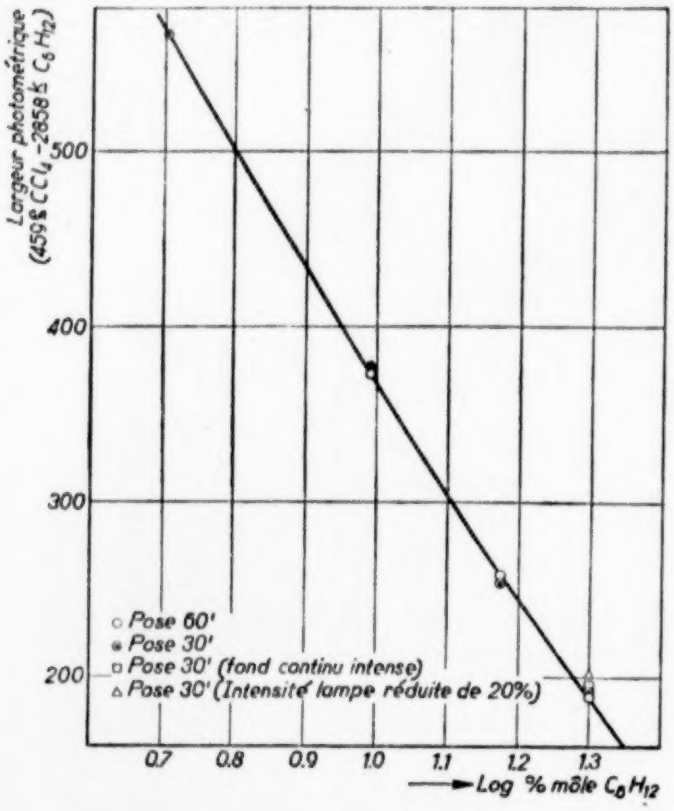


Fig. 2. Mélanges C_6H_{12}–CCl_4

Ces écarts correspondent, en moyenne, à l'erreur relative à la mesure de la largeur photométrique et *il semble donc que, dans certaines limites, la largeur photométrique est indépendante de la durée d'exposition.* Si l'on trace la courbe moyenne des valeurs trouvées pour les deux temps de pose (voir Figure 2), l'écart moyen des points expérimentaux de la courbe ainsi tracée est de l'ordre de 1 % (valeur exprimée en % relatif en concentration).

Nous avons également voulu nous rendre compte de l'influence du réglage optique et de l'intensité de la lampe excitatrice à mercure sur la largeur photométrique; à cet effet, nous avons pris un spectre du mélange à 20 % avec une intensité de la lampe réduite de 20 % et après avoir effectué un réglage grossier; les largeurs photométriques mesurées sur cette plaque se trouvent dans le Tableau III.

TABLEAU III

INFLUENCE DU RÉGLAGE ET DE L'INTENSITÉ DE LA LAMPE

Paire de raies	459e CCl_4–2858 k C_6H_{12}	313e CCl_4–2858 k C_6H_{12}	217e CCl_4–2858 k C_6H_{12}
Largeur photométrique en microns	203	183	188
Erreur relative en concentration en %	−6 %	+ 4 %	+ 2 %

La valeur moyenne de la concentration déterminée à partir de ces trois paires de raies et des courbes d'étalonnage est de 20.11 % (valeur théorique: 20.06 %), cela montre que la méthode par largeur photométrique permet d'obtenir, même sans grandes précautions, une précision d'analyse très satisfaisante.

Les résultats qui viennent d'être exposés ont été obtenus à partir de plaques

Bibliographie p. 760.

possédant un fond continu relativement faible; la densité de noircissement du fond continu est de l'ordre de 0.06 pour les poses de 30′ et de l'ordre de 0.1 pour les poses de 60′. Il était important de voir dans quelle mesure la précision obtenue serait affectée par la présence d'un fond continu plus intense. Le Tableau IV contient les valeurs des largeurs photométriques des mêmes paires de raies pour un mélange à 20% de C_6H_{12}, dans lequel a été introduit une trace d'huile pour provoquer un fond continu intense; sa densité de noircissement était de 0.5 dans la région des raies utilisées.

TABLEAU IV
INFLUENCE DU FOND CONTINU

Paire de raies	459e CCl_4–2858 k C_6H_{12}	313e CCl_4–2858 k C_6H_{12}	217e CCl_4–2858 k C_6H_{12}
Largeur photométrique en microns	196 ± 4	179 ± 2	157 ± 10
Erreur relative en concentration en %	− 2 %	+ 6 %	+ 15 %

L'erreur relative moyenne en concentration est de l'ordre de 6 %.

En conclusion, les résultats obtenus avec des mélanges CCl_4–C_6H_{12} montrent que la méthode d'analyse basée sur la mesure de la largeur photométrique d'une raie fournit des résultats qui sont, dans certaines limites étudiées, indépendantes de la durée d'exposition et avec un écart moyen d'environ 1 % (exprimé en écart relatif en concentration). Un fond continu intense diminue la précision de la mesure de la largeur photométrique et conduit à un écart moyen de l'ordre de 6 %.

c. *Mélanges ortho-paraxylènes.* Les spectres de ces mélanges ont été pris sur plaques Gevachrome avec une fente de 150 μ et un filtre nitrite-rhodamine.

Pour les solutions contenant de 6 à 25 % de paraxylène, nous avons mesuré la largeur de la raie 730 de l'ortho pour le maximum de la raie 827 du para; dans le cas de solutions contenant de 5 à 25 % d'orthoxylène, nous avons mesuré la largeur du doublet 809–827 du para correspondant au maximum de la raie 730 de l'ortho (Tableau V).

TABLEAU V
MÉLANGES ORTHO-PARAXYLÈNES

Composition (poids) % paraxylène	Largeur photométrique en microns 730(o)–827(p)	Composition (poids) % orthoxylène	Largeur photométrique en microns 809–827(p)–730(o)
5.25	—	5.35	404 ± 7
10.15	176 ± 2	10.26	366 ± 2
14.90	162 ± 2	15.27	325 ± 2
19.95	150 ± 2	20.32	289 ± 5
24.95	141 ± 2	25.16	268 ± 10

Bibliographie p. 760.

La Fig. 3 montre que la largeur photométrique est proportionnelle au logarithme de la concentration et l'écart moyen par rapport à la droite est de 2 % (exprimé en écart relatif en concentration).

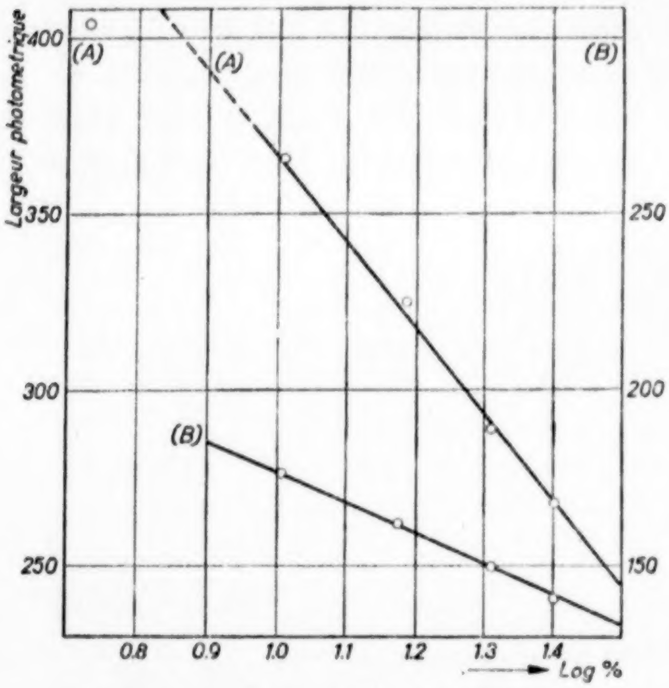


Fig. 3. Mélanges ortho-paraxylènes: A: 5–25 % ortho; B: 5–25 % para

2. *Méthode du rapport d'intensité des raies.* La méthode du rapport d'intensité des raies a été étudiée et appliquée, durant ces dernières années, dans différents laboratoires. STAMM^5 a utilisé la méthode pour l'analyse de mélanges des trois isomères du xylène ainsi que de mélanges de trois xylènes avec du styrène. Les courbes d'étalonnage établies par l'auteur lui permettent de faire l'analyse d'un mélange inconnu avec une erreur relative moyenne de 2 %.

ROSENBAUM, MARTIN ET LAUER^3 ont également appliqué la méthode à l'analyse de mélanges contenant les trois xylènes et l'éthylbenzène; en utilisant des plaques et des conditions de développement donnant un coefficient de contraste unitaire et en se servant directement des densités de noircissement, ils parviennent à faire des analyses avec une erreur absolue moyenne de 1 % dans le domaine des concentrations de 5 à 85 %.

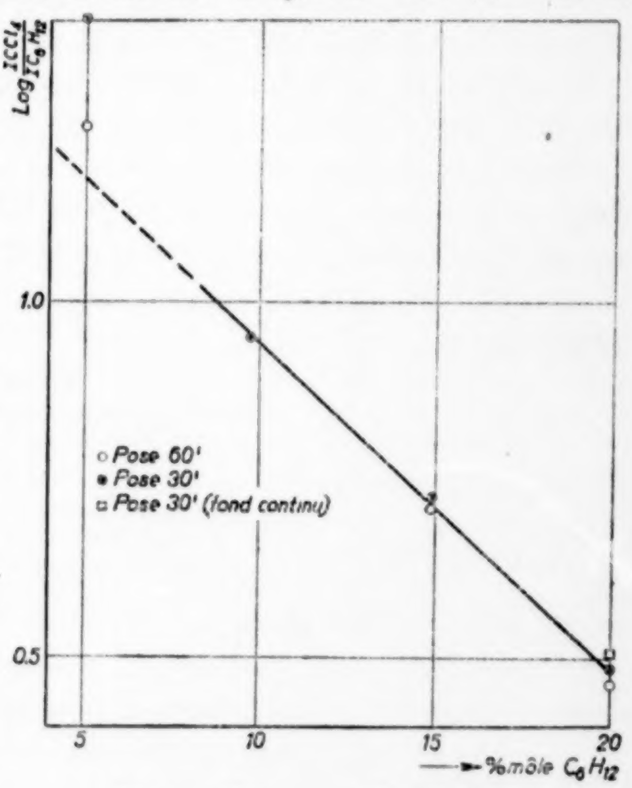


Fig. 4. Mélanges CCl_4–C_6H_{12}

a. *Mélanges CCl_4-C_6H_{12}.* Nous avons déterminé les rapports d'intensité entre les raies 459e, 313e, 217e du CCl_4 et la raie 2858k du C_6H_{12}. Pour pouvoir transformer les densités de noircissement en intensités et faire la correction du fond continu, nous avons mesuré la courbe H.D de chaque plaque; cet étalonnage a été fait à partir d'un spectre d'arc au fer pris avec un échelon photométrique devant la fente du spectrographe.

Les résultats obtenus pour les rapports d'intensité des raies, correction faite pour le fond continu, sont rassemblés dans la Tableau VI. La Fig. 4 reproduit les résultats obtenus pour la paire de raies 459e–2858k. Il est à remarquer que les valeurs trouvées pour le mélange à 5 % de cyclo-

Bibliographie p. 760.

hexane sont très différentes ; la raison est due à la faible intensité de la raie du cyclohexane qui conduit à des erreurs de mesure élevées.

TABLEAU VI

MÉLANGES CCl_4–C_6H_{12}

Composition du mélange % mole C_6H_{12}	$\log \frac{I\ 459e\ CCl_4}{I\ 2858k\ C_6H_{12}}$		$\log \frac{I\ 313e\ CCl_4}{I\ 2858k\ C_6H_{12}}$		$\log \frac{I\ 217e\ CCl_4}{I\ 2858k\ C_6H_{12}}$	
	Pose 60′	Pose 30′	Pose 60′	Pose 30′	Pose 60′	Pose 30′
5.08	1.25	1.41	1.22	1.39	1.16	1.32
9.80	0.95	0.95	0.96	0.94	0.99	0.92
14.94	0.71	0.72	0.67	0.69	0.61	0.63
20.06	0.46	0.48	0.34	0.47	0.23	0.38
(avec fond continu intense)	—	0.50	—	0.42	—	0.35

Ces résultats montrent que dans le cas des mélanges cyclohexane-tétrachlorure et dans le domaine de concentrations étudiées, la méthode de la largeur photométrique est plus précise que la méthode du rapport des intensités. Par contre, la présence d'un fond continu intense affecte moins la précision de la méthode du rapport d'intensité ; elle fournit la concentration avec une erreur relative de 3 %.

b. *Mélanges ortho-paraxylènes.* A cause de la courbure des raies, la détermination de la courbe H-D d'une plaque photographique à partir d'un spectre de raies n'est pas très aisée.

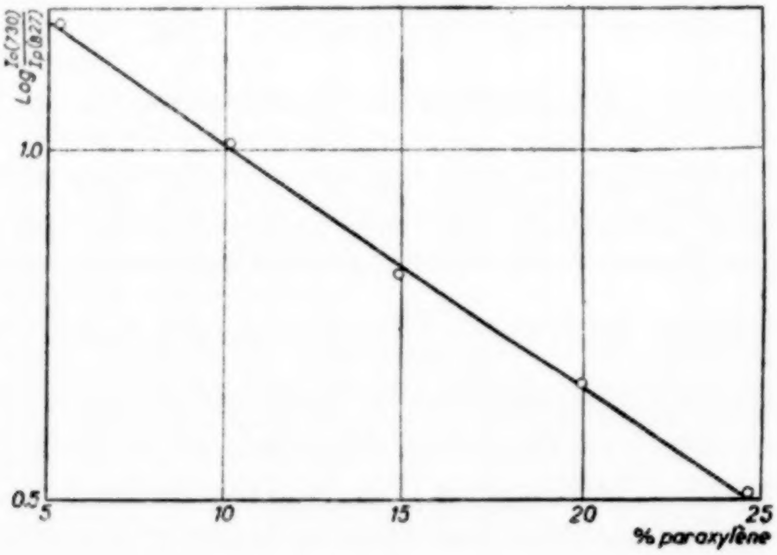


Fig. 5. Mélanges ortho-paraxylènes

En vue d'améliorer la précision des résultats obtenus par la méthode du rapport d'intensité, nous avons, pour ces mélanges, calibré les plaques en utilisant le spectre continu d'une lampe à incandescence. De plus, comme les densités de noircissement du fond continu et de certaines raies du spectre Raman tombent

Bibliographie p. 760.

dans la zone de sous-exposition de la plaque photographique, nous avons cherché une autre forme de représentation de la courbe caractéristique. Des essais effectués sur les plaques Gevachrome et Guilleminot utilisées montrent qu'il existe une relation linéaire entre log $(\frac{1}{T} - 1)$ et log I dans le domaine des noircissements allant de 0.05 à 1.5 (T représente la transmission de la plaque et I représente l'intensité lumineuse qui l'a provoquée[16]).

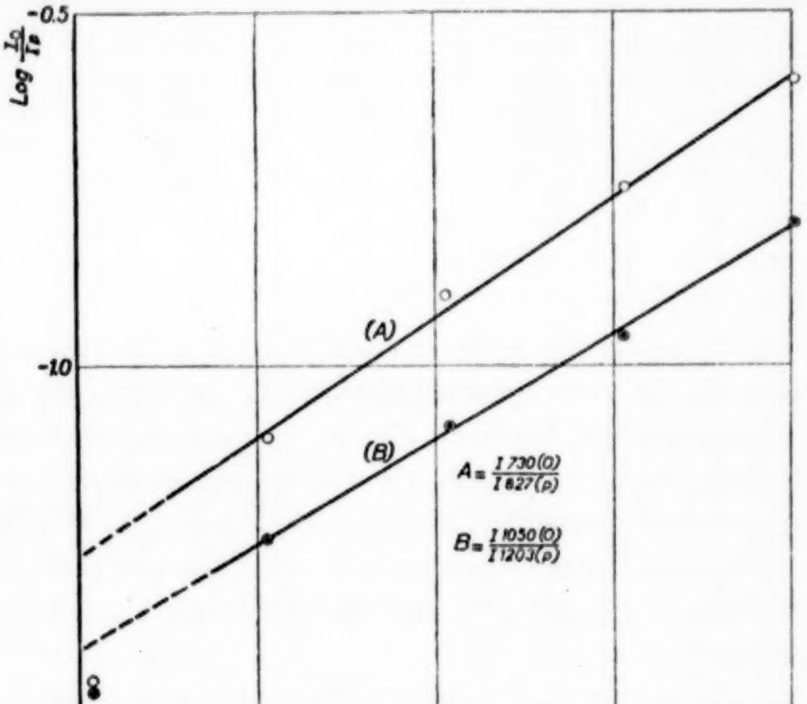


Fig. 6. Mélanges ortho-paraxylènes

Les courbes d'étalonnage des mélanges ortho-paraxylènes obtenues en utilisant cette nouvelle forme de représentation de la courbe H-D sont données dans les Figures 5 et 6. La Figure 5 est relative aux mélanges contenant de 5 à 25 % de paraxylène; la relation entre log $\frac{I\ 730}{I\ 827}$ et la concentration est linéaire et l'écart moyen des points expérimentaux de la droite est de 2.5 % (exprimé en écart relatif en concentration). La dispersion des points est la même pour les mélanges contenant de 5 à 25 % d'orthoxylène (Fig. 6) si l'on exclut le mélange à 5 % pour lequel le spectre de l'orthoxylène était trop faible que pour faire une détermination précise de l'intensité des raies.

V. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus jusqu'à présent semblent indiquer que la méthode d'analyse basée sur la mesure de la largeur photométrique donne des résultats un peu plus précis que ceux obtenus par la méthode du rapport des intensités; elle paraît spécialement avantageuse lorsqu'il existe dans le spectre des raies possédant une largeur physique importante et un profil étalé. Nous avons pu montrer également que les résultats de la méthode par largeur photométrique des raies sont, dans certaines limites étudiées, indépendantes de la durée d'exposition, mais que, contrairement à l'autre méthode, la présence d'un fond continu intense paraît diminuer dans une certaine mesure, la précision des résultats.

Nous ajouterons enfin, comme désavantage de la méthode, qu'une même paire de raies ne convient que dans un domaine assez restreint de concentration.

Nous nous plaisons à remercier vivement Monsieur le Professeur L. D'OR de nous avoir suggéré ce travail et d'avoir bien voulu nous aider de ses conseils au cours de sa réalisation.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'application de la méthode par largeur photométrique des raies de GERLACH-ROLLWAGEN-COHEUR à l'analyse quantitative par spectrographie Raman.

Les resultats obtenus sur des mélanges binaires de tétrachlorure de carbone-cyclohexane et de para-orthoxylène montrent que cette méthode est plus rapide et un peu plus précise que celle basée sur la mesure de l'intensité des raies; de plus, la largeur photométrique est, dans les limites étudiées, indépendante de la durée d'exposition.

Toutefois, la présence d'un fond continu intense sur le spectre a pour effet de réduire assez fortement la précision de la méthode; la méthode du rapport des intensités corrige pour ce fond continu mais nécessite pour cela un étalonnage sensitométrique de la plaque photographique aussi bien dans la zone d'exposition normale que dans la zone de sous-exposition.

SUMMARY

The authors have studied the application of the GERLACH-ROLLWAGEN-COHEUR method, based on the measurement of the width of spectral lines, to quantitative Raman spectrographic analysis.

Results obtained on binary mixtures of carbon tetrachloride-cyclohexane and ortho-para-xylene indicate that this method is quicker and a little more precise than the one based on measuring the intensities of the rays. Moreover, the width of the bands is, within the limits examined, independent of the exposure time.

However, the presence of an intense continuous background on the spectrum has the effect of greatly reducing the precision of the method; the method of ratio intensities corrects for this continuous background but this necessitates a sensitivity standardisation of the photographic plate not only in the normal range of exposure but also in that of under-exposure.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten die Anwendung der Methode der photometrischen Breite der Spektrallinien von GERLACH-ROLLWAGEN-COHEUR auf die quantitative spektrographische Raman-Analyse.

Die mit binären Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff-Zyklohexan und Para-Orthoxylol erhaltenen Resultate zeigen, dass diese Methode schnellere und etwas genauere Ergebnisse liefert als die, die durch Vergleichung von Intensitäten erhalten werden. Ausserdem sind die mit der Methode der photometrischen Grösse erhaltenen Ergebnisse innerhalb gewisser untersuchten Grenzen unabhängig von der Expositionsdauer.

Bibliographie p. 760.

Jedoch verringert die Anwesenheit einer intensiven kontinuierlichen Basisgrösse die Genauigkeit der Resultate beträchtlich. Die Methode der Strahlenintensitäten korrigiert für diese kontinuierliche Basisgrösse, erfordert jedoch eine Standardisation der Empfindlichkeit der photographischen Platte, nicht nur in der normalen Expositionszone, sondern auch in der der Unterexposition.

BIBLIOGRAPHIE

[1] HANKE, F. HEIDENREICH, *Physik. Z.*, 37 (1936) 594.
[2] J. GOUBEAU, *Oel u. Kohle*, 37 (1941) 840; *Brennstoff-Chem.*, 23 (1942) 1; *Angew. Chem.*, 54 (1942) 26.
J. GOUBEAU, L. THALER, *Z. Elektrochem.*, 47 (1941) 150.
[3] E. J. ROSENBAUM, C. MARTIN, J. L. LAUER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 731.
[4] D. H. RANK, R. V. WIEGAND, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 325.
[5] R. F. STAMM, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 318.
[6] W. GERLACH, W. ROLLWAGEN, *Naturwissenschaften*, 25 (1937) 570.
[7] P. COHEUR, *Mémoires Soc. Roy. Sc. de Liège*, 4° Série, T.V. 1942.
[8] H. KAISER, *Spectrochim. Acta*, 1. 4. (1941).

Reçu le 30 Mars 1948

DISCUSSION

Dr H. GERDING (Amsterdam) fait remarquer que le fond continu constitue toujours le facteur important qui limite la précision de l'analyse quantitative par spectrographie RAMAN.

Néanmoins dans des cas pas trop défavorables, on peut obtenir de bons résultats soit par la méthode basée sur la mesure du rapport d'intensité de deux raies, soit par la méthode plus particulière décrite par DUYCKAERTS ET MICHEL.

SECTION 5

Microbiological methods and detection of traces

RECENT DEVELOPMENTS IN MICROBIOLOGICAL METHODS

by

W. F. J. CUTHBERTSON, Ph.D., B.Sc., F.R.I.C.
Glaxo Laboratories, Greenford, Middx (England)

Microbiological methods of analysis have been increasingly used for their simplicity and speed, while the scope of the technique has been expanded very much during the last few years. In the following paper it will only be possible to refer to some of the more important observations.

The metabolic activities or growth of micro-organisms have been used to estimate a wide variety of substances, antibiotics, vitamins, amino acids, minerals and some other compounds of biological importance. Most microbiological techniques are highly sensitive and highly specific compared with chemical methods.

A satisfactory assay procedure requires an organism that can be made to respond to the substance assayed and will not lose this property either by adaptation or spontaneous mutation on continued maintenance in the laboratory. Under certain cultural conditions the nutritional requirements of micro-organisms may be altered; they may either lose the power to synthesise certain essential metabolites, thus becoming nutritionally more exacting, or they may acquire the ability to synthesise certain previously essential nutrients, thus becoming useless for the assay of these substances. Again in some not well understood circumstances the response may become very irregular, making accurate assay impossible. Certain of the more commonly used organisms have been particularly prone to unwelcome changes of this type *e.g.*, *Lactobacillus fermentum* P. 36 used in aneurine assay; *Lactobacillus casei* ε used for folic acid and riboflavine determinations, and *Streptococcus faecalis* R used for folic acid determinations have all been found to show large changes in the quantitative nature of their response in our and in other laboratories. A certain amount has been published on methods of maintaining these organisms in a highly active and consistently responsive form. CHELDELIN, BENNETT, AND KORNBERG[1] report that, if *L. fermentum* P. 36 is maintained on a medium containing 10 μg/ml of added aneurine but otherwise similar to that previously used[2], the response to this vitamin is well maintained, a result that has been fully confirmed in this laboratory. Indeed, we have observed that on media containing small amounts of aneurine (but ample for optimal growth of the organism), this lactobacillus completely loses its aneurine requirement, which may be quickly restored by a rapid

References p. 768.

series of passages through the aneurine-rich medium. Nymon, Gunsalus, and Gortner[3], Nymon and Gortner[4] and Scott, Norris, and Heuser[5] recommend the use of broth and agar media containing liver extract and based on a tryptic casein digest for stock culture of *L. casei ε L. arabinosus* 17/5 and *S. faecalis* R for riboflavine, nicotinic acid and folic acid assays. We have found this method of maintenance satisfactory for *L. casei ε* the organism is kept in an active state, the response to riboflavine is maintained and replicates give closely comparable titres, though since the adoption of this technique the dose response relation is curvilinear instead of linear. We are not satisfied that optimal conditions of maintaining *L. casei* have yet been achieved, for even with this method of maintenance *L. casei* and *S. faecalis* often show unaccountable fluctuations in response to folic acid, while the titres of replicates may often differ by large amount. Morris[6] states that *S. faecalis* may be kept in a condition suitable for folic acid assay by culture on a medium containing an extract of fresh baker's yeast. *L. arabinosus* in our experience has behaved very consistently and shows no unaccountable variations in response. This question of maintenance of cultures is of fundamental importance and though dufficult to investigate deserves far more attention than it has yet attracted.

Extraction procedures

Vitamins usually occur in traces only. Extraction methods are thus of particular importance in that slight losses may lead to very serious errors. The Sub-committee on Vitamin Estimations of the Analytical Methods Committee of the S.P.A.O.A.C. has published its report[7] on the assay extraction of riboflavine and nicotinic acid from a number of materials. An enzymic procedure[8] has been suggested for the liberation of pantothenate, much of which is firmly bound and microbiologically unavailable in natural materials.

Extraction procedures for vitamin B_6 (pyridoxine, pyridoxal and pyridoxamine) have been investigated in a range of materials assayed with the use of different organisms by Hopkins and Pennington[9] and Rabinowitz and Snell[10]. In the Neurospora assay method for pyridoxine it has been found by Morris[11] that the treatment with sulphite and hydrogen peroxide to destroy aneurine during the preparation of the sample leads to some destruction of vitamin B_6 activity.

The assay of the folic acid group presents difficulties in extraction owing to the number of bound forms of folic acid, which vary in their ability to promote growth of *S. faecalis* or *L. casei*. Treatment with a deconjugase preparation is required for liberation of active substances from the pteroyl polyglutamates[12].

Methods of protein hydrolysis prior to amino-acid assay are probably best described as extraction procedures. Comment must be made on the well-known destruction of amino acids occurring during acid or alkaline hydrolysis in the presence of carbohydrate, these losses being mainly due to the Maillard or amino-aldehyde reaction. Acid hydrolysis of protein in the presence of carbohydrate

References p. 768.

does not destroy leucine, isoleucine, threonine, valine or glutamic acids, which may be estimated in hydrolysates of unextracted foods[13]. Other amino acids may only be accurately estimated in food proteins if the protein is freed from carbohydrate and fat before hydrolysis. BLOCK[13] mentions procedures that have been used, but general methods are not available and each food must be considered separately. Hydrolytic techniques are discussed by BLOCK[13], BOLLING AND BLOCK[14] SCHWEIGERT[15], GUNNESS *et al.*[16] and RIESEN *et al.*[17].

Hydrolysis with HCl leads to the presence of large amounts of sodium chloride in the neutralised hydrolysate; at high concentrations this may interfere with growth of the test organism. DUNN *et al.*[18] have pointed this out and indicated means of overcoming the difficulty.

Enzymic methods do not cause destruction of amino acids during digestion of proteins and foodstuffs, but difficulties are encountered, for all the amino acids are not readily made available by enzyme treatment, though this type of hydrolysis has been used[17, 19, 20] with success and would probably repay further investigation. The leucineless mutant of *Neurospora* is able to use leucine combined in milk protein[21]. *Tetrahymena geleii*, a protozoon[22], is stated to utilize tryptophan combined in casein; by selection of suitable organisms it may well be possible to assay amino acids in proteins without the necessity of preliminary hydrolysis and consequent losses of amino acids. The assay of tryptophan offers particular difficulties, for it is destroyed on acid hydrolysis and, in spite of a generally accepted belief to the contrary, the destruction (apart from racemisation) of tryptophan during alkaline hydrolysis may be serious. In our laboratory losses have been found to be especially marked with baryta treatment and appreciable on hydrolysis with 5N sodium hydroxide. Enzymic hydrolysis has been used with apparent success[19, 20]. Recently studies of factors affecting the stability of tryptophan have been published[23, 24]. From this work the destruction of tryptophan in alkaline solution appears to be brought about by oxygen and may be prevented by cysteine; the addition of cysteine before hydrolysis may thus improve tryptophan recoveries.

A number of papers[25–29] on the microbiological estimation of amino acids in urine have been published. Some workers have mentioned the necessity of removing interfering substances present in the urine[25–29] before and after hydrolysis.

Methods

There has been a tendency to use smaller volumes; several laboratories use total volumes of 1.5 to 5 ml in the assay tubes instead of the usual 10 ml. This change is especially evident in America, probably because of the availability of accurate automatic pipettes in that country.

A number of modified media have been described; of these the medium proposed by ROBERTS AND SNELL[30] for vitamin estimations is probably the most useful. It is simple to prepare, being based on a tryptic digest of vitamin-free casein, and it allows rapid growth of the lactobacilli, thus allowing 16–18 hour assays of riboflavine, nicotinic acid, biotin, pantothenic acid and folic acid to be performed if the growth response is measured turbidimetrically. The medium may be used for 72 hour assays in which the response is measured titrimetrically, but here there is no advantage over the other media employed.

A strain of *Leuconostoc* that forms acid and grows well in the presence of amounts of riboflavine far less than those required by *L. casei* has been used for riboflavine assay[31]. The technique is very like that employing *L. casei*[7], but the great sensitivity of the organism should increase the accuracy of assays in materials such as cereal products, which contain only small amounts of riboflavine.

A series of papers[32–37] has been published by SNELL *et al.* and DUNN and coworkers on the vitamin, mineral, amino acid and other requirements of a large number of strains of bacteria. Information of this type should be of use in the improvement of assay methods.

Amino Acids

The following amino acids may be estimated microbiologically: alanine, arginine, aspartic acid, cysteine, glutamic acid, histidine, isoleucine, leucine, lysine, methionine, phenylalanine, threonine, tryptophan, tyrosine, valine, glycine and proline. Two of the common amino acids that cannot yet be estimated microbiologically are serine and hydroxyproline.

Leuconostoc mesenteroides P. 60 is probably the most useful organism for amino-acid assay. All the above mentioned amino acids may be assayed with this organism, whilst all but glycine and proline may be estimated by means of a single basal medium[38] due to DUNN *et al.* BARTON WRIGHT[39] and SHANKMAN *et al.*[40] have obtained media for the estimation of proline and glycine respectively. The medium of STOKES *et al.*[41], using *S. faecalis* R, allows more rapid assays (a 48 instead of a 72 hour incubation period being employed) of arginine, histidine, isoleucine, leucine, lysine, methionine, threonine, tryptophan and valine. Recently the medium of SHANKMAN *et al.*[40] has been modified by HELLER AND KIRCH[42], the new medium allowing higher titres and economising in a number of amino acids.

The assay of tryptophan using *L. arabinosus* 17/5 on an acid casein hydrolysate is to be preferred to the *L. mesenteroides* technique because the medium is simpler and cheaper, but both methods are very satisfactory. Most amino-acid media are expensive and time-consuming to prepare, requiring very pure specimens of many amino acids, which are often difficult to obtain. Several attempts have been made to overcome this drawback by the preparation of media based on a protein hydrolysate in which one or other of the amino acids is missing or has been selectively destroyed, *e.g.*, an acid casein hydrolysate is frequently used for tryptophan assay. The use of a medium based on hydrogen peroxide treated peptone has been proposed by LYMAN *et al.*[43] for the estimation of tyrosine, tryptophan, cysteine and methionine, which are destroyed by this treatment. This medium was not found satisfactory for methionine or cystine assays in our laboratory. BARTON WRIGHT[44] in a recent communication states that an adequate medium may be prepared if less drastic conditions of oxidation are employed. A similar medium based on a hydrolysate of oxidised casein has been used with success[27]. The selective destruction of certain amino acids might also be brought about by the use of horseradish peroxidase, which has been shown to destroy tyrosine, tryptophan, lysine and cystine[45]. Excess hydrogen peroxide may be eliminated by catalase (or a few drops of blood), so as to prevent further oxidation that might occur on elimination of the hydrogen peroxide by steaming. The bacterial decarboxylases described by GALE[46, 47] might be used to destroy specific amino acids in protein hydrolysates and so yield media for amino-acid assay.

Minerals

Potassium[48, 49] and manganese[50] assay methods have been described but the techniques appear cumbersome compared with chemical methods.

Use of Protozoa, Fungi and Bacterial Mutants

Protozoa have been employed[22, 51] for assays of amino acids and vitamins. The methods may present difficulties, for protozoa are not as easily maintained as bacteria, but they offer interesting possibilities in amino-acid work as they may be able to use amino acids in intact protein. Further, these organisms may well be able to use bound forms of the B vitamins not available to lactobacilli but available to the mammal. If possibilities of this sort were realized, many of the vitamin assay difficulties associated with extraction procedures would be overcome.

The induction of bacterial and fungal mutants by X-ray, ultra-violet and other treatments offers great promise as a method of obtaining organisms suitable for the assay of specific nutrients. The choline-less, leucine-less and pyridoxine-less mutants of *Neurospora sitophila* are well known examples used in microbiological assay[52, 53, 21, 54].

Nutritionally non-exacting bacteria are able to synthesise all their essential metabolites by the use of enzyme systems with which they are endowed. Physical and chemical treatments can be used to cause the induction of mutant strains in which one or other of these enzyme systems is incomplete. The metabolite normally synthesised by that system now has to be obtained pre-formed if the mutant strain is to survive; in fact, what was an essential metabolite in the parent is an essential nutrient in the mutant strain. Mutant strains of bacteria, particularly of those which grow rapidly, should be of great use in the estimation of a wide variety of substances by use of simple basal media. Methods of isolating such strains and their uses in bio-assay have been indicated by BEADLE AND TATUM[55], FRIES[56] and PONTECORVO[57–59].

Cup-plate assay

A method based on the HEATLEY method of estimating antibiotics such as penicillin has been adapted for vitamin assay. In the penicillin estimation a suspension of a suitable organism in nutrient agar is poured into a petri dish and allowed to cool. Holes are cut in the agar and penicillin solutions placed in the holes. On incubation, clear zones in which no growth has taken place are seen around the holes that contained penicillin, while in other regions there is dense growth. In the vitamin assay[60], a suspension of a suitable organism, in an agar medium deficient in the vitamin to be assayed, is poured into a petri dish and holes are cut as for the penicillin assay. Standard or test solutions are placed in the holes; after incubation overnight, a zone of growth is seen only round those holes that contained the vitamin missing from the medium. Under suitable conditions the growth zones are sharply defined and the diameters of those zones depend on the concentrations of vitamin used. Although the method is simple and rapid it is somewhat insensitive and only suitable for assay of materials containing relatively large concentrations of vitamin.

Interpretation of assays

Microbiological assay results may be erroneous for a variety of reasons. Inhibitors present in the test extract will diminish the response, while the presence of non-specific growth stimulants may lead to increased response and erroneous conclusions as to the concentration in the test material. Inaccuracies due to these causes may be eliminated by closer attention to methods of preparation of the test extracts and by thorough investigation of conditions governing growth. Further errors may arise through lack of specificity, *e.g.*, by the utilization of breakdown products of the substance being assayed or substances related to it. For most vitamins the activity of chemically related substances has been adequately investigated, but in the assay of folic acid the measured activity may be due to a variety of compounds the chemistry and relations of which have not yet been fully elucidated.

When estimating amino acids in completely hydrolysed proteins the response may be attributed with some confidence to the particular amino acid investigated, but in the assay of natural products, blood, urine or tissue extracts or partial protein hydrolysates the microbiological response may be due not only to the free amino acid but to a number of its simpler peptides. The conclusion reached by some workers[26, 27] that the free amino acid is present cannot be justified without further investigation.

Assessment of validity and statistical evaluation of error of essays

Microbiological methods are, like all other analytical procedures, subject to error, and occasionally assays are invalidated by internal contradictions in the evidence provided by the results. It is always useful to have an objective method of determining whether an estimation conforms to certain standards of validity and what errors may be expected in the results obtained. Statistical methods are limited to a certain extent in that they only determine whether the results of an assay are internally consistent and conform in certain ways with previously obtained date. Estimations which do not meet these mathematical requirements can be said to be invalid, but the converse is not necessarily true, *e.g.*, the response to interfering substances may be of the same nature as the substance being assayed; inhibiting materials may exert their action in such a way that the relations tested remain the same.

Mathematical calculations and even visual estimation of the accuracy of results are considerably helped if a linear relation between dose and response can be found. In some assays the dose response relation is linear over a certain range, *e.g.*, nicotinic acid and frequently in riboflavine assays. If, in a determination with a response of this type, it is found that either the test or the standard lines is not straight or that they both do not cut the axis at the same point on extrapolation, the assay may be considered invalid. In estimations of this sort the best figure for the result is obtained by fitting straight lines to the test and standard observations. The ratio of these slopes is then the ratio of the potency of two preparations. Statistical methods of dealing with results of this type are discussed by WOOD AND FINNEY[61–63].

In many amino acid and in some vitamin assays it is observed that a straight line is obtained on plotting the logarithm of the amount of substance being assayed against the logarithm of the response obtained, *i.e.*, there is a linear log dose/log response relation[64]. In other assays the log dose/response relation is linear. In valid assays of either of these types both test and standard lines should be straight and parallel to each other. Deviations from linearity or parallelism indicate invalid assays. The concentration ratio is estimations of this nature is best determined by fitting straight lines to the appropriate plots of test and standard, when the horizontal distance between the two parallel lines will be a measure of this value. The most economical experimental design and the calculation of the results for a statistical evaluation of errors have been given by WOOD[64]. Even if it is not intended to submit the results to statistical procedure it is suggested that assay results be plotted to obtain a linear dose/response relation over the working range. Both linear and logarithmic plots should be tried, as in different laboratories varying types of response are obtained. Once a linear relation is found the experimental design can be made to take advantage of these findings, thus economizing in labour and materials[62, 64]. When the results are plotted it is found much easier to fit a straight line to a few points than to fit a curve. Even if statistical methods are not used, invalid assays may be noticed at once and a rough measure of the reliability of the estimation is obtained.

REFERENCES

[1] V. H. Cheldelin, M. J. Bennett, and H. A. Kornberg, *J. Biol. Chem.*, 166 (1946) 779.
[2] H. P. Sarett and V. H. Cheldelin, *J. Biol. Chem.*, 155 (1944) 153.
[3] M. C. Nymon, I. C. Gunsalus, and W. A. Gortner, *Science*, 102 (1945) 125.
[4] M. C. Nymon and W. A. Gortner, *J. Biol. Chem.*, 163 (1946) 277.
[5] M. L. Scott, L. C. Norris, and G. F. Heuser, *J. Biol. Chem.*, 166 (1946) 481.
[6] S. Morris, Personal communication.
[7] Sub-committee on Vitamin Estimations of the Analytical Methods Committee of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, *Analyst*, 71 (1946) 397.
[8] M. Ives and F. M. Strong, *Arch. Biochem.*, 9 (1946) 251.
[9] R. H. Hopkins and R. J. Pennington, *Biochem. J.*, 41 (1947) 110.
[10] J. C. Rabinowitz and E. E. Snell, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 277.
[11] S. Morris, Personal communication.
[12] B. S. Schweigert and P. B. Pearson, *Am. J. Physiol.*, 148 (1947) 319.
[13] R. J. Block, *Advances in Protein Chemistry*, 2 (1945) 119.
[14] D. Bolling and R. J. Block, *Arch. Biochem.*, 2 (1943) 93.
[15] B. S. Schweigert, *J. Nutrition.*, 33 (1947) 553.
[16] M. Gunness, I. M. Dwyer, and L. J. Stokes, *J. Biol. Chem.*, 163 (1946) 159.
[17] W. H. Riesen, D. R. Clandinin, C. A. Elvehjem, and W. W. Cravens, *J. Biol. Chem.*, 167 (1947) 143.
[18] M. S. Dunn, S. Shankman, and M. N. Camien, *J. Biol. Chem.*, 161 (1945) 643.
[19] J. G. Wooley and W. H. Sebrell, *J. Biol. Chem.*, 157 (1945) 141.
[20] I. T. Greenhut, B. S. Schweigert, and C. A. Elvehjem, *J. Biol. Chem.*, 165 (1946) 325.
[21] A. Z. Hodson and G. M. Kruger, *Arch. Biochem.*, 12 (1947) 435.
[22] L. B. Rockland and M. S. Dunn, *Arch. Biochem.*, 11 (1946) 541.
[23] K. A. Kuicken and C. M. Lyman, *Federation Proc.*, 6 (1947) 269.
[24] K. A. Kuicken, C. M. Lyman, and F. Hale, *J. Biol. Chem.*, 171 (1947) 551.
[25] W. Frankl and M. S. Dunn, *Arch. Biochem.*, 13 (1947) 93.
[26] B. S. Schweigert, H. E. Säuberlich, and C. A. Elvehjem, *Science*, 102 (1945) 275.
[27] H. E. Säuberlich and C. A. Baumann, *J. Biol. Chem.*, 166 (1946) 417.
[28] E. L. Pearse, H. E. Säuberlich and C. A. Baumann, *J. Biol.*, 168 (1947) 271.
[29] H. L. Yeh, W. Frankl, M. S. Dunn, P. Parker, B. Hughes, and P. György, *Am. J. Med. Sci.*, 214 (1947) 507.
[30] E. C. Roberts and E. E. Snell, *J. Biol. Chem.*, 163 (1947) 499.
[31] H. A. Kornberg, R. S. Langdon, and V. H. Cheldelin, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 81.
[32] E. E. Snell, *J. Bact.*, 50 (1945) 373.
[33] E. E. Snell, M. L. Anson, and J. T. Edsall, *Advances in Protein Chemistry*, 2 (1945) 85.
[34] O. G. Bentley, E. E. Snell, and P. H. Phillips, *J. Biol. Chem.*, 170 (1947) 351.
[35] M. S. Dunn, S. Shankman, and M. N. Camien, H. Block, *J. Biol. Chem.*, 168 (1947) 1.
[36] S. Shankman, M. N. Camien, H. Block, R. B. Merrifield, and M. S. Dunn, *J. Biol. Chem.*, 168 (1947) 23.
[37] M. N. Camien, M. S. Dunn, and A. J. Salle, *J. Biol. Chem.*, 168 (1947) 33.
[38] M. S. Dunn, S. Shankman, M. N. Camien, W. Frankl, and L. B. Rockland, *J. Biol. Chem.*, 156 (1944) 703.
[39] E. C Barton-Wright, W. B. Emery, and F. A. Robinson, *Nature*, 157 (1946) 628.
[40] S. Shankman, M. N. Camien, and M. S. Dunn, *J. Biol. Chem.*, 168 (1947) 51.
[41] J. L. Stokes, M. Gunness, I. M. Dwyer, and M. C. Casswell, *J. Biol. Chem.*, 160 (1945) 35.
[42] G. R. Heller and E. R. Kirch, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 36 (1947) 345.
[43] C. M. Lyman, O. Moseley, S. Wood, and F. Hale, *Arch. Biochem.*, 10 (1946) 427.
[44] E. C. Barton-Wright, *Analyst*, 73 (1948) 330.
[45] I. W. Sizer, *Fedederation Proc.*, 6 (1947) 202.
[46] E. F. Gale, *Biochem. J.*, 39 (1945) 46.
[47] E. F. Gale, *Nature*, 157 (1946) 265.
[48] M. Rogosa, *J. Biol. Chem.*, 154 (1944) 307.
[49] E. C. Barton-Wright, *Analyst*, 70 (1945) 283.
[50] O. G. Bently, E. E. Snell, and P. H. Phillips, *J. Biol. Chem.*, 170 (1947) 343.
[51] M. S. Dunn and L. B. Rockland, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 64 (1947) 377.

[52] N. H. Horowitz and G. W. Beadle, *J. Biol. Chem.*, 150 (1943) 325.
[53] R. W. Leucke and P. B. Pearson, *J. Biol. Chem.*, 155 (1944) 507.
[54] J. L. Stokes, A. Larsen, C. R. Woodward, and J. W. Foster, *J. Biol. Chem.*, 150 (1943) 17.
[55] E. L. Tatum, *Federation Proc.*, 5 (1946) 362.
[56] N. Fries, *Nature*, 159 (1947) 199.
[57] G. Pontecorvo, *Analyst*, 71 (1946) 411.
[58] J. Lederberg and E. L. Tatum, *J. Biol. Chem.*, 165 (1946) 381.
[59] P. Devi, G. Pontecorvo, and C. Higginbottom, *Nature*, 160 (1947) 503.
[60] A. L. Bacharach and W. F. J. Cuthbertson, *Analyst*, 73 (1948) 334.
[61] E. C. Wood and D. J. Finney, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 19 (1946) 112.
[62] E. C. Wood, *Analyst*, 71 (1946) 1.
[63] E. C. Wood, *Chem. Ind.*, (1947) 334.
[64] E. C. Wood, *Analyst*, 72 (1947) 84.

DISCUSSION

Dr E. G. Mulder (Groningen): Which organisms have been used in the plate test?

Reply: *Lactobacillus fermentum* P. 36 has been used in the estimation of aneurine while *Lactobacillus casei ε* has been employed in the assay of riboflavine. *Lactobacillus arabinosus* has been shown by preliminary tests to be suitable for the assay of biotin and nicotinic acid. (See reference 60 below).

Dr E. G. Mulder (Groningen): Is it possible to determine lysine, leucine, aspartic acid and glutamic acid by microbiological methods?

Reply: Yes, all these amino acids may be estimated in this way, but glutamic acid is more accurately and specifically estimated by the use of the method of E. F. Gale (*Biochem. J.*, 39 (1945) 46, using glutamic acid decarboxylase in the Warburg apparatus. Similar methods are also available for the estimation of arginine, tyrosine, histidine, lysine and ornithine.

Dr F. C. Gerretsen (Groningen): Has the author any experience with the use of *Phycomyces Blakesleeanus* for the determination of Vitamin B?

Reply: No. This organism has been stated to respond to the pyrimidine and thiazole fragments of aneurine, whereas *Lactobacillus fermentum* will only grow in the presence of aneurine itself under the conditions used by us. We have only used *L. fermentum* P. 36.

Mr A. C. Van der Linden (Amsterdam): Can you give details about the *Leuconostoc* strain used in B_2 assay?

Reply: We have not yet had any experience with this organism; the method is described by Kornberg, Langdon, and Cheldelin, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 81.

SUR LA RECHERCHE DE TRACES D'ÉLÉMENTS DANS LES ORGANES DES PLANTES ET DES ANIMAUX

par

GABRIEL BERTRAND

Institut Pasteur, Paris (France)

Les méthodes d'identification et de dosage de très petites quantités de substances définies, soit de nature minérale, soit de nature organique, ont fait dans ces dernières dizaines d'années l'objet d'un nombre si considérable de travaux et ont conduit à de si importants résultats, qu'il n'est possible de donner des uns et des autres qu'une représentation sélective et très abrégée dans le temps d'une conférence comme celle inscrite au programme d'aujourd'hui.

Dans le domaine de l'analyse qualitative, en opérant sur des substances pures, solides, liquides ou gazeuses, ou sur des dissolutions de ces substances dans l'eau ou dans un autre solvant, on a découvert des réactions plus sensibles que celles antérieurement connues. Quelquefois, c'est en faisant intervenir certains artifices que l'on est parvenu au même but. De sorte que là où on était heureux, à la fin du siècle dernier, d'obtenir par coloration, précipitation ou autrement, une identification nette avec un milligramme ou quelques dizièmes de milligramme de substance, on arrive aussi bien aujourd'hui avec seulement quelques millièmes de milligramme, ou comme on dit quelques microgrammes ou gamma, et, parfois même, avec une quantité 10 à 100 fois plus petite. La microanalyse doit beaucoup, à cet égard, à l'emploi des méthodes spectrales et, plus récemment, du polarographe et de la chromatographie.

Dans le domaine de l'analyse quantitative, on n'arrive pas, en général, à travailler dans des conditions convenables avec des quantités de substances d'un ordre de grandeur aussi réduit. Pour obtenir un degré d'approximation utilisable, il faut mettre en jeu des quantités de substances notablement supérieures à celles qui suffisent pour de simples identifications.

Le degré d'approximation d'un centième du poids de la substance dosée est rarement atteint et diminue de plus en plus au fur et à mesure de la diminution de poids de la substance présente dans la prise d'essai.

Les limites de sensibilité dans les recherches qualitatives et celles de précision dans les dosages dépendent, selon les cas, de la puissance d'absorption lumineuse des produits colorés ou de la faiblesse de solubilité des précipités que l'on engendre dans les réactions analytiques.

Bibliographie p. 781.

De ce point de vue, la microanalyse des métalloïdes et des métaux n'est pas aussi favorisée que celle des composés organiques. Très peu de combinaisons purement minérales sont à la fois caractéristiques et fortement colorées (comme les acides perchromique, permanganique et pertitanique) ou très peu solubles (comme les sulfures d'arsenic, de zinc et de manganèse, le chlorure d'argent, le sulfate de baryum, l'hyposulfite de potassium et de bismuth), tandis qu'il existe, au contraire, en chimie organique, un très grand nombre de matières colorantes d'une grande puissance, soit naturelles, soit artificielles (le carotène, l'indigotine, la fluorescéine, les couleurs dites d'aniline) ou d'une extraordinaire insolubilité (comme la cellulose, la kératine, la paraffine, les acides gras, les cires et les polyamines).

En mettant à profit certaines composés organiques, on a réussi à produire avec des métalloïdes et des métaux des réactions colorées tout à fait favorables aux déterminations microchimiques qualitatives et parfois quantitatives (par exemple avec l'amidon et l'iode, l'éosine et le brome, la curcumine et le bore borique, l'acide sulfocyanique et le fer trivalent, le diphénylcarbazide et le magnésium), ou bien des précipités remarquablement peu solubles (avec le nitroso-β-naphtol et le fer trivalent, la diméthylglyoxime et le nickel).

Inversement, il est vrai, l'iode permet de révéler l'amidon, l'acide borique la curcumine, le fer trivalent l'acide sulfocyanique, le nickel la diméthylglyoxime, etc. En outre, plusieurs composés minéraux oxydants peuvent servir à déceler de très petites quantités de tel ou tel alcaloïde, de tel ou tel phénol, par la production de matières colorantes, l'acide silicotungstique permet de précipiter des traces d'alcaloïdes, etc.

L'interpénétration des ressources de la chimie minérale et de la chimie organique, qui a déjà fourni à la microanalyse d'heureuses réussites, s'accentue tous les jours et réserve certainement un fructueux avenir aux chercheurs qui voudront bien en poursuivre l'étude.

Je n'insisterai pas davantage sur l'état actuel et le devenir de la recherche appliquée à l'identification et au dosage de très petites quantités de substances définies: le champ que nous aurions à parcourir serait trop étendu, comme je l'ai fait observer en prenant devant vous la parole. Je me limiterai, pour user aussi utilement que possible du temps mis à ma disposition, à vous entretenir de la microanalyse minérale élémentaire et même je me bornerai à n'envisager de cette branche, devenue si importante de la science, que son application à la recherche des traces de métalloïdes et de métaux qui se trouvent dans des milieux aussi compliqués que les tissus des plantes, des animaux et de l'homme.

La composition élémentaire de ce que l'on peut appeler la matière vivante est très complexe. En partant des premières découvertes de LAVOISIER à ce sujet, on était déjà arrivé au commencement de ce siècle à convenir que les organismes végétaux et animaux étaient en général constitués par l'association, sous forme de combinaisons diverses, d'environ dix à douze éléments. Des traces de manganèse, de fluor, d'iode et de quelques autres avaient, en outre, été signalées, mais dans des cas qui passaient aux yeux de presque tous pour exceptionnels et dont l'intérêt physiologique restait à démontrer.

Depuis cette époque, des progrès qu'il n'est pas exagéré de qualifier de surprenants, ont été accomplis. A l'heure actuelle, on peut tenir comme largement démontrés par les travaux combinés des chimistes et des biologistes, les deux principes suivants, l'un qualitatif et le second quantitatif: 1. toutes les espèces vivantes, végétales et animales, renferment, non plus dix à douze éléments, métalloïdes et métaux, mais plus de trente[1]; 2. au point de vue quantitatif, onze de ces éléments: le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore et le chlore, ajoutés au calcium, au magnésium, au potassium et au sodium, représentent au moins 99.98% du poids des organismes. Pour cette raison, j'ai donné à ces éléments le nom d'*éléments plastiques*.

La confrontation des deux principes qui viennent d'être mentionnés conduit à une conclusion très nette. Si les organismes sont formés de 99.98% au moins d'éléments plastiques, il ne peut s'y trouver, au maximum, pour l'ensemble des autres métalloïdes et métaux, qu'une proportion de 0.02%, au maximum, c'est-à-dire qu'il ne peut y avoir de chacun d'eux que des traces. C'est pour faire ressortir ce caractère que j'ai proposé de leur appliquer l'épithète d'*oligoéléments*[2].

Ainsi, on ne trouve chez l'homme pour un kg de poids du corps, que 50 mg de fer, 20 mg de zinc, 4 mg de cuivre. Les proportions s'abaissent bien davantage pour la plupart des autres oligoéléments. Il n'y a déjà plus que 0 mg 5 de manganèse. Les proportions diminuent encore pour le nickel, le cobalt, l'aluminium, le titane, le bore, l'iode, l'arsenic, etc. dont il n'existe que des dixièmes, des centièmes et même des millièmes de milligrammes par kilogramme[3].

Ce n'est donc pas, comme il est facile de le comprendre, sans se placer dans des conditions particulières, que l'on peut arriver à reconnaître et à doser les oligoéléments de la matière vivante.

Tout d'abord, il faut opérer sur des poids de substances végétales ou animales assez grands pour qu'il s'y trouve des quantités déterminables de l'élément ou des éléments que l'on se propose d'étudier. D'après les limites de sensibilité des méthodes microchimiques qui conviennent pour ces éléments, on peut être conduit à partir de quelques grammes, mais plus souvent de dizaines ou de centaines de grammes et même d'un kilogramme de matière première.

Comme on ne peut appliquer directement à ces quantités de mélanges complexes les réactions microchimiques définitives, il faut se débarrasser et le plus complètement possible des éléments abondants qui nuiraient ou empêcheraient d'arriver au but. Ces éléments abondants sont pour la presque totalité engagés dans des combinaisons organiques et combustibles; on les élimine ordinairement soit par incinération, soit par traitement avec un réactif oxydant volatil, tel que l'acide azotique ou l'acide perchlorique. Les combinaisons organiques disparaissent à l'état de gaz et de vapeurs et il ne reste plus, réduites à quelques centièmes du poids de départ, que des combinaisons minérales.

Quand cette phase préparatoire, que l'on appelle souvent "la minéralisation de la matière organique", est terminée, on poursuit l'analyse par des moyens appropriés, soit sur les cendres, soit sur le résidu d'évaporation à sec du réactif oxydant.

Des observations capitales sont à faire au sujet de la minéralisation appliquée à l'étude des oligoéléments.

Comme on ne doit compter à la fin des opérations analytiques que sur une quantité très minime du métalloïde ou du métal à doser, il ne faut pas en perdre en cours de route et, inversement, il ne faut pas en apporter. Or l'expérience enseigne que l'on peut faire tantôt des pertes, tantôt des gains pendant la minéralisation, aussi bien la minéralisation par voie sèche, que la minéralisation par voie humide.

Dans beaucoup de laboratoires où l'on prépare des cendres à partir de substances d'origine végétale ou animale: laboratoires d'analyses alimentaires, laboratoires de chimie agricole, etc., on a l'habitude de chauffer à des températures allant du rouge sombre au rouge vif. En général, on ne s'y occupe pas de la composition de ces cendres, mais seulement de leur poids. En raison des réactions diverses qui s'accomplissent aux dépens des matières minérales sous l'action de la chaleur, cette manière de faire, qui n'est déjà pas bonne au seul point de vue du poids final, l'est moins encore à celui de la composition.

Lorsqu'on procède par incinération à l'air libre, sur un brûleur à gaz ou dans un four, on perd aisément une partie du fluor, du chlore, du brome et de l'iode et il en est de même du soufre, du bore, du phosphore et de l'arsenic.

Pour les quatre premiers de ces métalloïdes, on pense généralement que les pertes sont dues à la volatilité de leurs combinaisons alcalines et qu'on peut les supprimer en évitant de chauffer fortement.

Mais la volatilisation par la chaleur n'est pas seule responsable; sinon, en incinérant comme on devrait toujours le faire à une température inférieure au rouge sombre et en opérant en deux temps: carbonisation et, après lavage, incinération, il ne devrait plus y avoir de perte. Or, il en subsiste encore de très sensibles dans certains cas; on doit donc reconnaître d'autres causes.

Avec des substances à réaction acides ou qui engendrent des cendres acides, il est compréhensible que les halogénures soient attaqués et transformés plus ou moins, avec départ d'acides chlorhydrique, iodhydrique, etc., en sulfates, phosphates et silicates. Plusieurs analystes ont conseillé d'ajouter une solution alcaline avant la dessication et l'incinération afin de parer à cette perte d'origine chimique.

Je crois qu'il faut invoquer encore une autre cause d'action, plus générale que la précédente: c'est l'hydrolyse des halogénures par la vapeur d'eau, vapeur provenant de la combustion des combinaisons organiques ou contenue dans l'atmosphère. Une alcalinisation préalable est effective contre cette cause de perte.

De manière générale, on peut dire que l'alcalinisation préalable s'impose lorsqu'il s'agit de l'analyse d'organes soit animaux, comme les glandes, le cerveau, les nerfs, le jaune d'œuf, soit végétaux comme les graines de céréales, etc. qui donnent des cendres acides et que l'on peut, au contraire, s'en passer lorsqu'il s'agit de bois ou d'autres parties végétales dont les cendres sont riches en carbonates alcalins.

L'utilité de l'alcalinisation préalable à l'incinération se présente aussi lorsqu'il s'agit du bore, du soufre et du phosphore.

Le minéralisation de la matière organique par voie humide que l'on réalise le mieux par l'acide azotique ou l'acide perchlorique, seuls ou en présence d'un peu d'acide sulfurique, entraîne la perte en totalité des halogènes et n'est guère moins funeste à l'égard du bore. Par contre, elle tend à retenir le soufre des protides et le phosphore des lécithines que la pyrogénation laisse si facilement évader. La minéralisation par voie humide présente un avantage analogue lorsqu'il s'agit de séparer l'arsenic.

Il ne faudrait pas croire que les pertes provoquées par la minéralisation de la matière organique soient limitées aux métalloïdes. L'expérience prouve que du cuivre peut être perdu au cours de l'incinération à l'air libre. Je vais revenir là-dessus un peu plus loin.

La méthode par voie humide peut aussi entraîner des pertes mais, cette fois, d'ordre tout à fait général et purement mécanique. Cette perte est due au dégagement des gaz produits et à l'entraînement qu'il provoque de gouttelettes du mélange en réaction; si on opère à l'air libre, ces gouttelettes sont entraînées dans l'atmosphère avec les substances qu'elles tiennent en solution. Mais on peut les retenir en réalisant l'attaque oxydante dans un appareil distillatoire et en récupérant à la fin ce qui se trouve dans le liquide condensé par une évaporation ménagée.

Les pertes par incinération ont fait longtemps méconnaître l'importance quantitative du soufre chez les plantes. Au cours de recherches réalisées dans mon laboratoire, il y a une vingtaine d'années, et dont la conclusion la plus générale est que les besoins des espèces végétales en soufre sont du même ordre de grandeur que ceux en phosphore, il a été reconnu que les pertes en soufre par incinération, celles-ci effectuées cependant avec le maximum de précautions, atteignaient de 44 à 76% de la teneur réelle des plantes ou de leurs organes[4].

Comme méthode de référence, recommandable à la fois par le dosage du soufre et pour celui du phosphore, nous nous étions servis d'une *méthode mixte* de minéralisation qui consiste, en principe, à oxyder un poids connu de substance organique d'abord par chauffage au bain-marie, en vase ouvert, avec un peu d'acide nitrique

Bibliographie p. 781.

fumant, ce qui fixe la portion du soufre la plus volatile, puis, définitivement, après addition d'un excès de carbonate de potassium et de sodium, et fusion dans un creuset de nickel. La totalité du soufre, amenée ainsi à l'état de sulfates alcalins, est alors précipitée par le chlorure de baryum, en prenant les précautions ordinaires[5].

L'emploi de cette méthode mixte, légèrement modifiée par adjonction de nitrate d'argent à l'acide nitrique, a donné d'excellents résultats aussi pour le dosage du chlore dans les plantes[6].

Dans l'intention d'éviter la perte de certains éléments due à l'incinération à l'air libre, on peut réaliser l'incinération dans un appareil monté de telle sorte que les produits de la combustion soient obligés de passer à travers un réactif absorbant avant de s'échapper dans l'atmosphère. Une telle modification a été utilisée pour l'iode par McCLENDON en 1927[7] et par J. SCHWALBOLD ET B. HARDER en 1931[8]. J'avais trouvé de mon côté que, pour l'arsenic, la meilleure méthode était d'opérer en vase clos sous pression d'oxygène électrolytique, dans la bombe en platine de BERTHELOT[9].

Après avoir envisagé les causes de pertes, passons aux causes de gain. Elles sont nombreuses et ont entraîné bien des erreurs.

Dans la minéralisation par voie sèche, une cause de gain très répandue a trait au cuivre. Quand on effectue l'incinération à l'air libre sur un brûleur à gaz ou dans un four à moufle chauffé au gaz, on trouve presque toujours du cuivre dans les cendres, même quand on opère, dans une expérience de contrôle, sur une substance chimique spécialement purifiée.

D'où provient ce métal?

Cette question m'a longtemps préoccupé avant que je lui trouve une réponse. J'ai d'abord adopté l'explication proposée par J. NICKLÈS[10] et par LOSSEN[11] que le phénomène était dû soit à l'entraînement mécanique de poussières d'oxyde de cuivre détachées du brûleur, soit à la volatilisation de chlorure cuivrique, presque toujours présent sur le bord du tube de sortie du gaz. Mais l'explication ne me paraissait pas très acceptable lorsque l'incinération avait lieu dans un four à moufle. J'ai eu l'idée de remplacer les becs mobiles des brûleurs à gaz du four, qui étaient en cuivre, par des becs en tôle de fer. J'ai constaté que l'apport du cuivre sur les cendres qui avait lieu lorsque les becs étaient en cuivre, disparaissait quand ils étaient en fer. Le cuivre des brûleurs était donc pour quelque chose, mais je ne comprenais pas comment. J'ai enfin découvert que si l'on fait passer de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde de cuivre, il y a, déjà très au-dessous de la chaleur rouge, réduction de l'oxyde métallique, puis formation de cuivre-carbonyle, dont la vapeur, transportable à une certaine distance, se dissocie en ses éléments à une température plus élevée. J'ai admis alors que ces réactions pou-

Bibliographie p. 781.

vaient intervenir et expliquer le transport de traces de cuivre des brûleurs sur les masses organiques en voie d'incinération[12].

Je puis citer un autre exemple d'apport métallique par chauffage au four à moufle.

Il est certainement exceptionnel, mais encore utile à connaître et tout au moins curieux.

Lorsque j'étais au Muséum d'Histoire Naturelle, le professeur d'Ichtyologie me demanda un jour s'il y avait du cuivre dans un poisson de coloration bleue qu'il me remit. Je détruisis pour commencer la matière organique au four à moufle dans une capsule de platine. J'eus la surprise (c'était en 1894) de trouver aisément dans les cendres à la fois du cuivre et du plomb. Me souvenant alors que ce four avait servi quelques années avant à faire des coupellations, je recommençai l'expérience avec un moufle neuf: je trouvai encore du cuivre, mais plus de plomb. Les vapeurs de litharge qui avaient imprégné les parois du moufle lors des coupellations avaient donc suffi pour souiller les cendres produites en calcinant le poisson.

Lorsqu'on utilise la minéralisation par voie sèche pour la recherche des métalloïdes, avec addition de chaux, de magnésie, d'alcalis caustiques ou carbonatés, il faut se méfier becaucoup des impuretés contenues dans ces réactifs. TH. VON FELLENBERG, qui a bien étudié le dosage de l'iode, alcalinise les substances organiques avec du lait de chaux et du carbonate de potassium. Il a décrit une bonne méthode pour éliminer l'iode qui existe ordinairement dans ce sel en raison de son origine[13]. Avec H. AGULHON, nous avons dû recourir à la soude préparée à partir du sodium pour la recherche et le dosage du bore[14].

Dans la méthode de minéralisation par voie humide, une cause d'apport, qui a occasionné bien des erreurs et des plus graves, est celle qui tient à la présence de l'arsenic dans les réactifs utilisés pour détruire les matières organiques.

Parmi ces réactifs, l'un de ceux qui a le plus souvent servi dans les expertises médico-légales, en cas d'empoisonnement soupçonné par l'arsenic, est l'acide nitrique, seul ou mélangé d'acide sulfurique. On pensait, jusque vers la fin du siècle dernier, que l'arsenic, si facilement oxydable en acide arsénique par chauffage avec de l'acide azotique devait rester entièrement dans la cornue quand on distillait ce dernier, de sorte que l'on pouvait compter obtenir de l'acide nitrique pur par distillation. Ayant perfectionné la méthode classique de MARSH pour la recherche de l'arsenic, au point de retrouver des quantités du métalloïde aussi petites que le demi-millième de milligramme, j'ai pu reconnaître que l'acide arsénique avait une tension de vapeur égale à 1/3000000 environ de celle de l'acide nitrique à la température d'ébullition de celui-ci. Si donc, on distille un réactif contenant plus de 1/3000000 d'arsenic, une partie de ce dernier reste dans la cornue et l'acide qui passe est d'autant purifié. Mais à partir de ce point, une deuxième et même une troisième distillation ne peuvent plus diminuer la teneur arsenicale de l'acide nitrique; ce qui distille est un véritable mélange eutectique,

Bibliographie p. 781.

de composition invariable, contenant environ une partie d'arsenic pour 3000000 d'acide nitrique. Avec ma méthode de recherche de l'arsenic, il devenait tout à fait inutilisable. J'ai heureusement trouvé qu'en le distillant avec 1/10 de son poids d'acide sulfurique pur, ce dernier, moins volatil, retient presque tout le métalloïde, de sorte qu'on peut obtenir par plusieurs distillations semblables un réactif aussi pur qu'on le désire. Celui dont je me suis servi dans la suite ne renfermait déjà plus que 1/1600000000 d'arsenic. Il aurait pu être purifié davantage s'il avait été nécessaire[15].

Lorsque la minéralisation de la matière organique a été réalisée, suivant la méthode choisie pour conduire le mieux au but poursuivi, on n'a plus affaire qu'à un mélange d'éléments fortement réduit, surtout en poids, mais encore très complexe.

En principe, l'analyse de ce mélange ne diffère pas de celle que pratiquent les chimistes adonnés à l'étude des cendres végétales et animales, mais, ici encore, et pour la même raison générale que dans la phase préparatoire dite de minéralisation, il faut se garder contre les causes de pertes et contre les causes de gains dont l'importance relative est d'autant plus grande que l'on n'a à trouver ou à doser que des proportions extrêmement petites.

Les causes de pertes particulières à la séparation qualitative de traces de métalloïdes et de métaux sont dues surtout aux phénomènes d'absorption ou d'absorption de ces traces par des corps solides. Parmi ces corps solides, il y a d'abord le papier à filtre, ensuite les divers précipités produits au cours des analyses. Le papier est susceptible de retenir des substances dissoutes très variées, en très petites proportions, ne pouvant nuire d'une manière appréciable à la précision des dosages dans les analyses courantes, mais, par contre, dans une mesure d'autant plus grave lorsqu'il s'agit d'un oligoélément que la quantité de celui-ci est plus minime.

On peut combattre une telle cause de perte soit en lavant les filtres avec grand soin, soit en remplaçant, autant qu'on peut, les filtrations par des centrifugations. Encore ne doit-on pas oublier qu'un précipité pouvant entraîner une substance dissoute, doit être lavé avec autant de soin que le papier à filtre[16].

Les causes des gains tiennent à la composition des vases dans lesquels on effectue les opérations et surtout aux impuretés qui souillent les réactifs.

Les vases de verre cèdent des traces de silice, de calcium, d'alcalis et d'autres substances qui entrent dans leur composition. Ces traces ne gênent pas dans les analyses ordinaires, mais elles peuvent entraver jusqu'à rendre impossible certaines recherches sur les oligoéléments.

J'ai éprouvé des difficultés de cette nature en étudiant le bore avec AGULHON[17], car le verre contient souvent de l'acide borique. Il y a 40 à 50 ans, on trouvait encore dans le commerce des objets de laboratoire en verre exempt de bore, mais cela est devenu de plus en plus difficile depuis que l'on introduit intentionnellement de l'acide borique dans les formules de fabrication du verre.

J'ai rencontré des difficultés analogues dans mes recherches sur le manganèse[18]. Celles-ci ont été atténuées par la substitution de la porcelaine au verre mais n'ont été résolues que par l'emploi du quartz fondu et du platine.

Enfin, et surtout, il y a comme causes de gains les impuretés de l'eau distillée et celles des réactifs.

L'eau distillée, dont on fait largement usage, soit directement pour les dissolutions et les lavages, soit indirectement pour la préparations des réactifs, contient habituellement des traces de métaux provenant de l'attaque des réfrigérants par la vapeur et l'eau qui s'en écoule. J'ai souvent dosé un à deux mg de cuivre par litre et rencontré aussi de l'étain et du plomb. Pour les recherches d'oligoéléments, il ne faut employer que de l'eau redistillée dans un appareil de verre à réfrigérant de quartz ou, à la rigueur, dans un appareil tout en verre, mais à la condition d'opérer sous vide. Dans cette condition, l'ébullition a lieu à température peu élevée et la vapeur n'attaque pas le verre d'une manière appréciable.

Les réactifs, acides ou autres, même fournis par les maisons spécialisées dans le commerce des produits chimiques dits purs, sont rarement convenables à la recherche de certains oligoéléments. Je n'ai jamais pu me servir des réactifs dont j'avais besoin, soit seul, soit avec mes collaborateurs, pour étudier le bore, l'arsenic, le manganèse, le zinc, le fer, le nickel, le cobalt, l'aluminium et d'autres encore. Dans tous les cas, il a fallu purifier les réactifs au laboratoire.

Afin de parvenir plus facilement au degré de purification nécessaire pour atteindre, en toute sécurité, la limite de sensibilité des méthodes microchimiques employées, on a écarté le plus possible les réactifs solides, on a donné la préférence aux réactifs liquides et aux réactifs gazeux; par exemple, aux acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique et sulfureux, à l'anhydride carbonique, au gaz ammoniac et au sulfure d'hydrogène. L'acide phosphorique utilisé dans la recherche du bore a été obtenu par combustion du phosphore et dissolution de l'anhydride phosphorique dans l'eau; le sulfure d'ammonium et le carbonate d'ammoniac, à partir d'une solution ammoniacale et de l'un ou de l'autre des gaz *ad hoc*; le phosphate d'ammoniac, en se servant de la solution ammoniacale et de la solution phosphorique. L'hyposulfite de sodium — pour la recherche de l'aluminium — a été remplacé par celui d'ammonium, entièrement préparable avec des corps gazeux, etc.

L'acide sulfurique, les acides nitriques à 36° Baumé et fumant, ont été distillés dans le vide, sans aucune difficulté, même pour le premier.

Parmi les gaz, je signalerai que le sulfure d'hydrogène préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer, contient toujours de l'arsenic et qu'il ne peut en être débarrassé par lavage à l'eau, même dans 3 ou 4 flacons successifs; il est nécessaire de le filtrer à travers un tube garni de coton qui retient les vésicules de solution acide entraînées par le dégagement gazeux et qui franchissent les flacons laveurs, en suspension au sein des bulles. Pour être tout à fait sûr d'avoir

Bibliographie p. 781.

du sulfure d'hydrogène exempt d'arsenic, je prépare d'abord du sulfure de sodium, en faisant passer le gaz dans une solution de soude, je fais bouillir cette solution et, après refroidissement, je dégage à nouveau SH_2 par addition d'acide sulfurique pur.

L'hydrogène utilisé pour entraîner le bore à état de fluor et le caractériser à la flamme, doit aussi être filtré à travers du coton. Cet artifice a une importance générale pour la purification des gaz; y compris, par exemple, l'anhydride carbonique lorsqu'on le produit en attaquant un carbonate par une solution acide.

On ne peut éviter dans tous les cas l'usage des réactifs solides. La préparation de ceux-ci à l'état de pureté convenable est plus difficile que celle des précédents et peut dépendre de l'oligoélément à la détermination duquel il est destiné. C'est ainsi qu'on a vu plus haut que pour minéraliser les matières organiques dans le cas de l'iode, VON FELLENBERG employait du carbonate de potassium purifié de l'iodure qu'il contenait à l'aide de l'alcool, et que nous utilisons dans mon laboratoire pour la minéralisation dans le cas du bore de la soude préparée par l'action de l'eau sur le sodium. Chacun de ces réactifs alcalins continue de servir dans l'analyse des cendres, le premier pour le dosage de l'iode et le second pour celui du bore.

De la chaux est nécessaire pour la séparation quantitative du zinc par la méthode dite "au zincate de calcium". Pour obtenir de la chaux bien exempte de zinc, le procédé qui s'est montré convenable consiste à faire bouillir une solution de nitrate de calcium, avec un peu de lait de chaux, en opérant dans la porcelaine; on évapore ensuite la solution filtrée dans une capsule de platine et on la chauffe progressivement au four à moufle, pour transformer le sel en sous-nitrate, puis en chaux vive, que l'on n'a plus qu'à éteindre avec de l'eau pure[19].

Le dosage du chlore dans les végétaux exige du carbonate de potassium. On trouve de ce sel, vendu comme pur, qui ne renferme pas plus d'un mg par kg. Il faut en compléter la purification par recristallisation troublée d'une solution saturée à chaud[20].

La présence de certaines impuretés dans les réactifs défie parfois les prévisions les plus sévères. En essayant de perfectionner le procédé de recherche de traces de nickel avec MOKRAGNATZ et avec MACHEBOEUF[21], nous avons constaté la présence, dans l'acide chlorhydrique pûr du commerce, de traces de nickel suffisantes pour fausser toute recherche sérieuse de ce métal chez les animaux.

Me voici arrivé, mes chers Collègues, au terme de l'exposé que je me proposais de vous faire, concernant la détermination chimique des éléments contenus, dans le corps des plantes et des animaux, en petites quantités où seulement à l'état de traces, de ce que l'on pourrait appeler, plus brièvement, l'oligoanalyse élémentaire de la matière vivante.

Faute de connaître les particularités signalées au sujet de cette application si particulière de la microchimie, on s'expose non seulement à des erreurs d'évaluation quantitative, à des erreurs de "plus ou moins", mais aussi à des erreurs, souvent plus graves, de "tout ou rien".

On se rend immédiatement compte de l'influence des pertes et des apports d'un élément donné, au cours d'une analyse, sur le résultat quantitatif de celle-ci; cette influence se manifeste surtout quand la quantité de l'élément en cause n'est que peu supérieure à celle qui correspond à la limite de sensibilité de la méthode de microdosage utilisée.

L'erreur du type "tout ou rien" est moins apparente. Elle peut se produire quand l'élément cherché n'existe pas ou, ce qui revient au même pour l'expert, quand la quantité de cet élément est inférieure à la limite de sensibilité du procédé de recherche mis on service. Dans cette occurrence, en effet, lorsque la somme des apports, déduction faites des pertes, reste au-dessous de la limite de sensibilité du procédé de recherche, l'expert ne trouve rien et il conclut à l'absence de l'élément, même s'il en existe une quantité insuffisante pour qu'il la trouve; si, au contraire, les apports qu'il a faits inconsciemment sont assez élevés pour devenir sensibles au procédé de recherche, il conclut à l'existence de l'élément, même s'il n'y en a pas. De trop fréquentes erreurs de cette sorte se sont produites lors d'expertises médico-légales à propos d'empoisonnements supposés par l'arsenic et elles ont eu pour conséquence autant de décisions injustes des tribunaux. Heureusement, grâce aux progrès réalisés dans l'étude de la question depuis environ 1900, il n'est plus permis de les commettre.

Une autre erreur du type "tout ou rien" a eu lieu, il y a quelques années à propos du bore, époque à laquelle nous venions, AGULHON et moi, de perfectionner la méthode de recherche de ce métalloïde. En analysant des abricots desséchés, importés en France par un pays de l'Amérique du Nord, les chimistes de la douane française découvrirent de l'acide borique dans les cendres. Et, comme, l'addition de cette substance conservatrice était interdite, l'importation des abricots fut arrêtée. Les fabricants, sûrs de n'avoir pas ajouté d'acide borique, protestèrent. Désigné comme arbitre, je reconnus que la proportion de bore découverte dans les abricots desséchés, par une nouvelle méthode beaucoup plus sensible qu'auparavant, était de même grandeur que celle que je trouvai dans des abricots frais, et l'importation fut autorisée.

Ainsi l'oligoanalyse peut non seulement intervenir dans l'étude des problèmes fondamentaux de la Biologie[22], elle est capable aussi de rendre des services à l'Industrie et à l'Agriculture.

Vous voudrez bien m'excuser, mes chers Collègues, si j'ai eu si souvent recours à des travaux de mon laboratoire, mais je ne tenais à vous parler que d'observations et d'expériences que je connais bien. J'espère que, malgré la condensation à laquelle j'ai dû recourir, je suis resté assez clair et que j'ai réussi à vous convaincre de l'importance de l'oligoanalyse élémentaire de la matière vivante.

Bibliographie p. 781.

DISCUSSION

Mr A. Juliard (Brussels): May I take the liberty to indicate you a simple technique which allows to perturbate the influence of the wall of glass recipients on the composition of very diluated solution.

It consists in recovering the wall of the recipient with a filmof silicose resultingof the hydrolyse of dimethyldichlorosilane vapors adsorbed by this wall.

We have used this technique with success during our researches concerning the birth of germs in the precipitation of $CaCO_3$.

Without this precaution we have observed a quick fall of the period of half precipitation, which in case we use as precipitant a solution of $Na_2CO_3 2 \cdot 10^{-3}$ mol g/l, falls after one week from eleven minutes to one minute.

In redistilling in a siliconed pyrex recipient and in keeping the solutions in glass recipients treated in the same way, we did not observe a noticiable decrease of the period of half precipitation within a fortnight.

BIBLIOGRAPHIE

[1] La présence générale du trente-et-unième, le rubidium, vient d'être très largement démontrée (Gabriel Bertrand et Didier Bertrand, *Ann. Inst. Pasteur*, 72 (1946) 416, 805). En outre, des résultats déjà nombreux mais pas encore publiés autorisent à penser qu'il en est de même pour le césium (Gabriel Bertrand et Didier Bertrand).

[2] Traduite le plus souvent par: *trace elements* ou *minor elements* dans les publications de langue anglaise, *Spurenelemente* dans celles de langue allemande.

[3] Gabriel Bertrand, "*Importance de traces d'éléments dans les processus biologiques*". Rapport présenté au VIe Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles 1937.

[4] Gab. Bertrand et L. Silberstein, *Bull. Soc. chim.*, 47 (1940) 95.

[5] Gab. Bertrand, *Le Caoutchouc et la Gutta-percha*, 4 (1907) 1201; voir aussi le renvoi[4].

[6] J. Guérillot, "*Contribution à l'étude du chlore en biochimie végétale*". Thèse doct. Fac. Sci. Paris, 1937, François, édit. à Paris.

[7] *Physic. Reviews*, 7, 189.

[8] *Biochem. Z.*, 240 (1931) 441.

[9] *Bull. Soc. chim.*, 3e sér., 29 (1903) 920.

[10] *J. pharm. Chem.*, 4e sér. 2 (1865) 411 et 4 (1866) 21.

[11] *J. für prakt. Chem.*, 96 (1866) 460.

[12] *Bull. Soc. chim.*, 4e sér., 35 (1924) 41.

[13] *Biochem. Z.*, 139 (1923) 371.

[14] *Bull. Soc chim.*, 4e sér., 7 (1910) 90, 125; 13 (1913) 395, 549, 824; 15 (1914) 197, 292.

[15] *Bull. Soc. chim.*, 3e sér. 27 (1902) 847, 850; *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 29 (1903) 242. Et, en collaboration avec De Vamossy, *Ibid*, 8e série, 7 (1906) 523.

[16] On connaît la fixation des sels alcalins, surtout des nitrates, par le sulfate de baryum.

[17] *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 7 (1910) 90, 125 et 15 (1914) 197, 292.

[18] *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 11 (1912) 400, 494.

[19] La même chaux est utilisée pour la recherche et le dosage de traces de cuivre, de cobalt et de nickel selon Gab. Bertrand et Mokragnatz, *Bull. Soc. chim.*, 4e sér., 33 (1933) 1539.

[20] Guérillot, *loc. cit.* en[6].

[21] *Bull. Soc. chim.*, 4e sér., 37 (1925) 934.

[22] Gab. Bertrand, "Les infiniment petits chimiques minéraux et les phénomènes de la vie", *Ann. Inst. Past.*, 67 (1941) 216.

ON THE USE OF *ASPERGILLUS NIGER* FOR THE DETERMINATION OF PLANT NUTRIENTS IN THE SOIL

by

F. C. GERRETSEN

Agricultural Experiment Station and Institute for Soil Research, T.N.O.
Groningen (Netherlands)

In the search for reliable, quick and cheap methods to determine plant nutrients in the soil, increasing attention is being paid to microbiological methods.

The main principle underlying these methods is the law of minimum of LIEBIG (1843), according to which the growth of a plant (mould in this case) is a function of the nutritive constituent, which is present in minimum amount. Moreover the way in which a mould absorbs the nutrients from the soil generally shows more resemblance with the behaviour of a plant than the chemical methods do.

BUTKEWITSCH[1] was the first to show that the weight of the mycelium of the *Aspergillus niger* increases in a regular way with the content of potassium or of phosphorus in the nutrient solution.

However with the minor elements and especially with copper, the situation is somewhat different, because a very minute quantity of this element suffices for the growth of the mycelium, whereas for the development of the spores and specially of the black colour of the spores, larger quantities of copper are wanted. In this case the colour of the spores is a reliable measure for the estimation of very small quantities of copper (MULDER[2]).

NIKLAS and coworkers[3] were the first to develop a method for the determination of phosphorus and potassium in soil, which could be used for routine work. They use 30 ml of a nutrient solution deficient in the one element to be determined in Erlenmeyer flasks of 75 ml; they add 2.5 g soil, which has to furnish the missing element and they inoculate with a spore suspension or with a mixture of dry spores and talcum. After cultivating 4 days at 35° C the mycelium is washed, dried and weighed.

It is evident, that the culture solution must be complete with regard to all the other requirements of the mould; when this is not the case, different soils will provide different quantities of these lacking nutrients and the results will not reflect the actual situation with regard to the element to be determined.

When following exactly NIKLAS' instructions and using his own *Aspergillus* strain, which he had put at our disposal, the results were conflicting; the irregularities could be traced to the following causes:

1. The culture solution was insufficiently buffered.

2. The weight of the mycelium was markedly affected by the calcium-content of the soil.

3. The culture solution was not optimal, some soils contained substances which favoured the growth of the *Aspergillus*.

4. The *Aspergillus* NIKLAS wanted peptone for optimal growth, which is expensive for mass determinations and favours the growth of contaminating microorganisms.

Our first task was to improve the culture solution on these points. The p_H changes during the growth of the fungus ran from 3.5 to 1.3, the main cause being that the fungus produces citric acid from the sugar and sulphuric acid is left behind after the assimilation of the ammonium from the ammonium sulphate.

As the quantity of the acids produced depends on the growth of the mould and this in its turn corresponds with the quantity of available phosphate in the soil, it is evident that the p_H at which the soil is extracted is not constant, but is lower, the more phosphate the soil contains.

We began to replace the ammonium sulphate by a nitrogen source, which would not leave behind an acid radical. Ammonium nitrate proved to be unsuitable, because the mould prefers ammonium to nitrate and the solution becomes acid as well. With Asparagine the mould grows well and the p_H changes were greatly reduced, the substance however is too expensive for mass-analyses.

Though urea seemed very promising as it is altogether assimilated, the *Aspergillus* NIKLAS did not grow well with it. However we succeeded in isolating an *Aspergillus* strain from currents, which grew excellent with urea as a sole nitrogen source; moreover this strain did not want peptone for optimal growth. With urea the p_H changes were reduced by 60%. The results are summarized in Table I.

TABLE I

THE INFLUENCE OF THE NITROGEN SOURCE ON YIELD AND FINAL p_H
(*Asp. niger* STRAIN GRONINGEN, 4 DAYS 37° C)

P_2O_5 in %	Urea 4 g/l			Asparagine 6 g/l			$(NH_4)_2SO_4$ 6 g/l		
	weight of the mycelium, g	p_H		weight of the mycelium, g	p_H		weight of the mycelium, g	p_H	
		beginning	end		beginning	end		beginning	end
0.002	0.39	3.41	2.89	0.39	3.59	2.86	0.40	3.57	2.88
0.006	1.07	3.43	3.—	1.02	3.61	2.72	1.17	3.62	2.24
0.010	1.42	3.41	2.65	1.50	3.61	2.43	1.58	3.62	1.84

In order to increase the buffer capacity of the solution, calciumcitrate was added, after which the p_H remained fairly constant between 3 and 3.5 which happened to be optimal p_H for our new *Aspergillus* strain.

Adding calcium citrate improved the culture medium also in another way; the original solution of NIKLAS did not contain calcium, notwithstanding the mould wants calcium for optimal growth. Consequently soils containing calcium produced more mycelium than corresponded with their potassium or phosphate content. It could be shown that by the addition of calcium citrate the weight of the mycelium sometimes increased with some 25 %. See Table II.

TABLE II

THE INFLUENCE OF CA-CITRATE AND $CaSO_4$ ON THE MYCELIUM WEIGHT AND FINAL p_H OF *Aspergillus niger*, GRONINGEN

$CaSO_4$ (N as $(NH_4)_2SO_4$, 0.01 % P_2O_5)				Ca citrate (N as urea, 0.01 % P_2O_5)			
g per 75 ml	mycelium weight, g	p_H		g per 75 ml	mycelium weight, g	p_H	
		beginning	end			beginning	end
0.0	1.56	3.49	1.56	0.0	1.54	3.48	2.84
0.4	1.85	3.45	1.85	0.75	1.71	3.40	3.19
1.25	1.97	3.54	1.94	1.25	2.07	3.49	3.12
				1.50	2.12	3.49	3.12

Soils, containing appreciable amounts of calciumcarbonate give difficulties because the p_H at which these soils were extracted were higher than that of soils with negligeable quantities of calciumcarbonate. This difficulty can easily be overcome by determining the quantity of calciumcarbonate and neutralising it with the calculated amount of citric acid.

As calciumcitrate is only slightly soluble, and the culture solution already contains this substance in excess, the amount of calciumcitrate formed during neutralisation has no influence.

TABLE III

THE INFLUENCE OF SODIUM HUMATE ON THE MYCELIUM-WEIGHT OF *Aspergillus niger*, STRAIN GRONINGEN, WITH SOILS OF DIFFERENT ORIGIN

Soil	Mycelium-weight, g*		Mean error in % of the mean	Increase by addition of humate in %
	without humate	with humate		
Light loam	0.42	0.53	4.8	+ 26.2
Virgin heath-sand	0.44	0.44	4.5	0
Same, dressed with phosphate	1.14	1.11	2.7	0
Loam	0.54	0.76	3.7	+ 40.7
Dune-sand	0.51	0.53	5.9	+ 4.–
Light clay soil	1.34	1.33	5.3	0
Loam	0.66	0.73	1.5	+ 9.–
Humus containing loam	0.42	0.58	4.8	+ 38.1

* Mean of 3 determinations.

Finally it was investigated whether the soil contained other constituents, which could exert some favourable influence on the growth of the *Aspergillus*. It could be shown that the addition of sodium humate markedly increased the weight of the mycelium, is some cases even with 40 % (see Table III).

The culture solution which was finally adapted for phosphate determination had the following constitution:

Saccharose	10 %
Citric acid	1 %
Ureum	0.4 %
K_2O (as K_2SO_4)	0.02 %
$MgSO_4$	0.03 %
Cu (as $CuSO_4$)	0.00005 %
Fe (as $FeSO_4$)	0.0005 %
Zn (as $ZnSO_4$)	0.0002 %
Mn (as $MnSO_4$)	0.0001 %
Ca citrate	1.25 g per 75 ml culture solution
Yeast extract	1 ml per liter culture solution
Sodium humate	12.5 mg per 75 ml culture solution

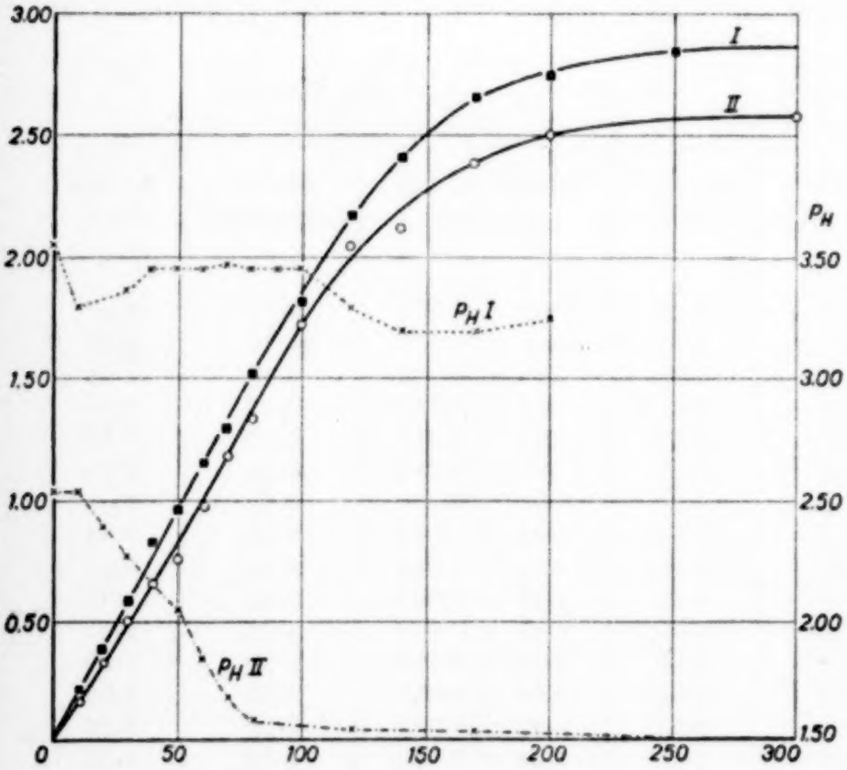


Fig. 1. The relation between the phosphate content of the culture solution and the weight of the mycelium of the *Aspergillus* niger, strain Groningen (No. 1) and strain NIKLAS (No. 2) Dotted lines indicate the pH changes in both cases.

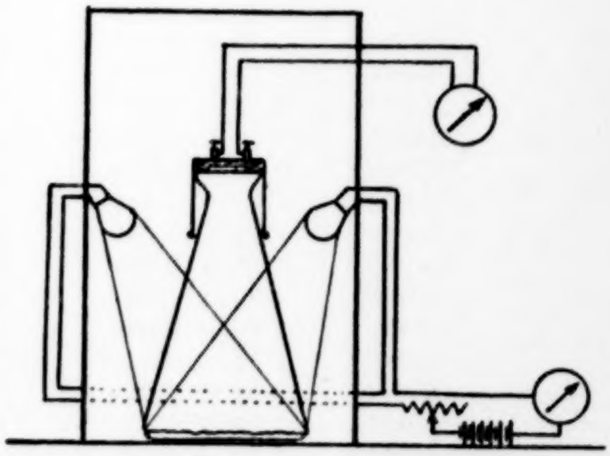


Fig. 2. Apparatus for the photo electrical determination of the colour of the mycelium and spores of *Aspergillus niger*

References p. 791.

The *Aspergillus* was cultivated during exactly 4 days at 32° C[*] in 300 ml Erlenmeyer flasks containing 75 ml culture solution and 7.5 g soil (airdry). For inoculation the *Aspergillus* was cultivated for 6 days in the same culture solution to which 0.002 % P_2O_5 as $NH_4(H_2PO_4)$ had been added. After the development of the spores the culture solution underneath the mycelium was decanted, the mycelium was washed a few times with sterile water and afterwards the spores were suspended by shaking with 50 ml sterile distilled water and finally filtered through a nichromex gauze (1 mm^2). Each culture is inoculated with 0.5 ml of the spore suspension.

For the determination of potassium the same solution was used, from which potassium was left out and to which 0.075 % P_2O_5 as $NH_4(H_2PO_4)$ was added.

On one point this culture solution could still be improved. According to VILSMEYER[5] the *Aspergillus* is unable to use sodium instead of potassium and no influence of sodium, eventually present in the soil, is to be expected. We could show that this holds true only when the culture solution does not contain any potassium; in the presence of limited amounts of potassium however the *Aspergillus* is able to assimilate a certain amount of sodium, resulting in an increase of weight of the mycelium of sometimes more than 30 %.

In order to avoid all difficulties arising from the sodium content of the soil 5 millimol sodium sulphate was added to a liter culture solution. With this improved culture solution very satisfactory results were obtained for the determination of potassium as well as for the determination of phosphate in soil samples.

TABLE IV

THE WEIGHT OF THE MYCELIUM OF THE *Aspergillus niger* WITH INCREASING QUANTITIES OF POTASSIUM

K_2O in %	Strain Groningen (Improved culture solution)			Strain NIKLAS (Original culture solution)		
	Weight of the mycelium[*]	At the beginning	At the end	Weight of the mycelium	At the beginning	At the end
0	0.05 ± 0.005	3.47	3.47	0.05 ± 0.005	2.39	2.46
0.0005	0.26 ± 0.011	3.43	3.43	0.18 ± 0.002	2.39	2.31
0.001	0.39 ± 0.012	3.40	3.55	0.30 ± 0.009	2.39	2.24
0.0015	0.55 ± 0.010	3.45	3.47	0.40 ± 0.011	2.39	2.16
0.002	0.65 ± 0.012	3.46	3.40	0.46 ± 0.011	2.39	2.13
0.0025	0.82 ± 0.009	3.45	3.48	0.58 ± 0.019	2.39	2.01
0.003	1.02 ± 0.047	3.51	3.54	0.69 ± 0.007	2.39	1.94
0.004	1.47 ± 0.016	3.53	3.28	0.91 ± 0.012	2.39	1.85
0.005	1.78 ± 0.029	3.47	3.12	1.14 ± 0.005	2.39	1.77
0.006	2.09 ± 0.040	3.45	2.77	1.38 ± 0.011	2.39	1.75
0.007	2.19 ± 0.040	3.50	2.84	1.57 ± 0.026	2.39	1.71
0.008	2.38 ± 0.030	3.50	2.69	1.77 ± 0.025	2.39	1.69
0.010	2.61 ± 0.040	3.52	2.69	2.11 ± 0.030	2.39	1.63
0.012	2.69 ± 0.033	3.51	3.12	2.37 ± 0.012	2.39	1.57
0.015	2.72 ± 0.036	3.53	3.10	2.54 ± 0.024	2.39	1.55

[*] Mean of 3 determinations

---

[*] This temperature was finally adopted, 37° C or 35° C being above the optimum of our *Aspergillus* strain.

The determination of *Magnesium* by means of *Aspergillus niger* was for the first time successfully carried out by Trischler[6] in 1930.

For our determinations we used the culture solution according to Smit and Mulder[7], which contains:

Glucose	5 %	$FeCl_3$ 6 aq	0.002 %
KNO_3	0.5 %	$ZnSO_4$ 7 aq	0.001 %
K_2HPO_4	0.25 %	$MnSO_4$ 4 aq	0.0003 %
Na_2SO_4 10 aq	0.1 %	Na_2MoO_4 2 aq	0.00015 %
$CaCl_2$	0.05 %	$CuSO_4$ 5 aq	0.0001 %

in distilled water; (40 ml culture solution in 1 Erlenmeyer flasks, 1 g soil, 4 days at 32C.) It is possible to estimate the quantity of the magnesium present in the culture solution by comparing the growth of the mycelium and the colour of the spores with a standard series of known Mg content.

As it was advisable to be able to dispose of a quick, more accurate and objective method for the determination of this element, without resorting to weighing, it was tried to measure the intensity of the light, reflected by the mycelium, when it was strongly illuminated. To this end the Erlenmeyer flasks, cotton plug removed, were placed in a small black case, which was illuminated by four 6–8V, 21 cp. autoheadlights. A tube carrying the photronic cell was

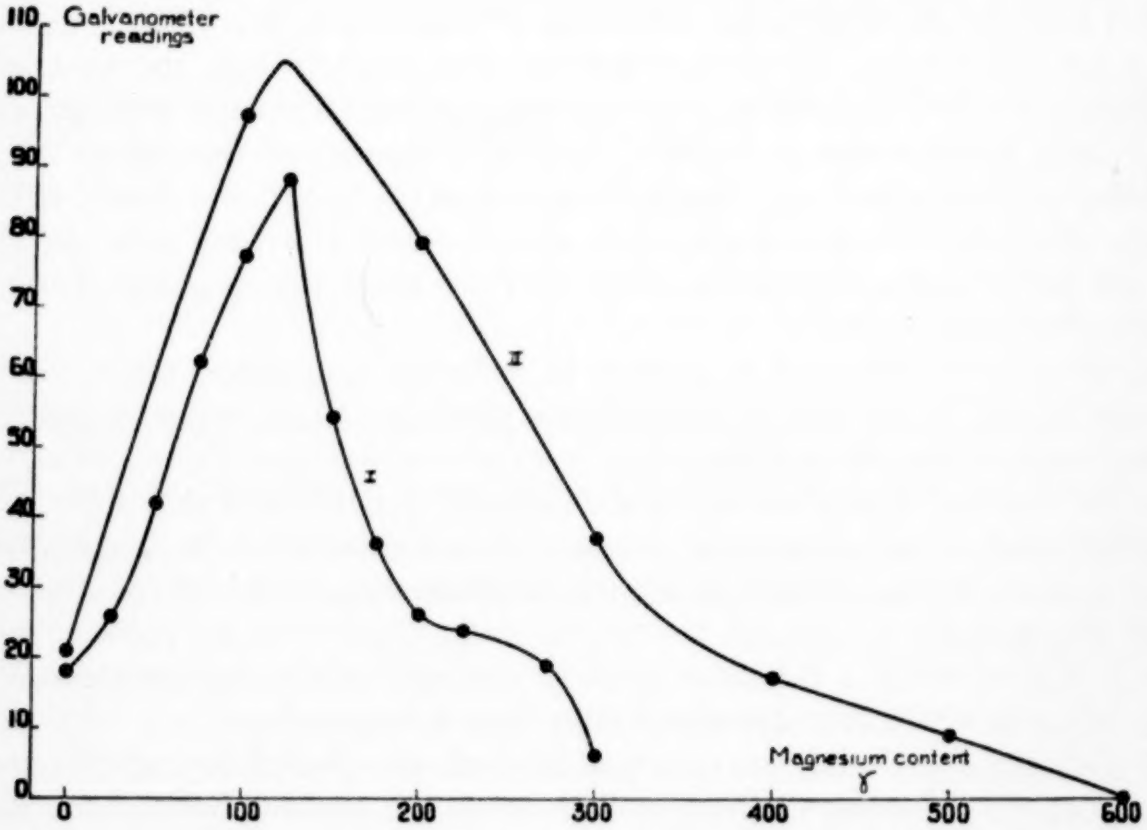


Fig. 3. The relation between the photo electric current caused by the light, reflected by the mycelium of the *Aspergillus niger* and the magnesium content of the culture solution. Curve No. 1 with 40 ml culture solution per Erlenmeyer flask and curve No. 2 with 80 ml.

placed on the top of the Erlenmeyer flask. The resulting photocurrent was measured with a sensitive galvanometer. The electric current through the lamps was kept constant. (Fig. 2)

In Fig. 3 (Curve no. 1) the relation between the galvanometer readings and the magnesium content is graphically represented. With increasing Mg content the mycelium becomes denser, whiter and reflects more light, up to 100 γ. Above 100 γ there is a sudden increase in the *number* of spores, which is indicated by a sharp drop of the curve. At last the spores are so intensely black that no more light is reflected.

That one galvanometer reading corresponds with two different magnesium contents does not cause any trouble; it can easily be established whether the reading is made on the ascending or descending slope of the curve, because this is decided by the absence or presence of the black spores.

As the maximum quantity of magnesium, which could be determined in this way does not exceed 300 γ in 1 g of soil, and many soils contain more than this, it was tried to enlarge the scope of the determination by doubling the quantity of the culture solution, leaving the other circumstances unchanged. This results in a more vigorous growth of the mycelium, which takes up a greater part of the available magnesium, whereas the development of the spores is kept in check.

In this way the quantity of magnesium which can be determined could be doubled, as can be seen in the accompanying graph, Curve II. Moreover it is evident that also for the smaller quantities of magnesium, below 100 γ, the situation is more favourable. The method still has some shortcomings, the most serious of which is the fact that the p_H of the culture solution decreases with increasing Mg content. Experiments to improve the buffer capacity of the culture solution are going on. Soils with a very high humus content (25 % or more) show a different growth of the mycelium and sporulate sooner, which interferes with the visual and the photo electrical determination. In those cases the weighing of the mycelium is the only resort.

Though in our soils *zinc* is present in sufficient quantities, there are some indications that in the case of orchard soils shortage of this element might be one of the causes of certain troubles.

As the chemical determination of such minute quantities of zinc offers certain difficulties and as the *Aspergillus* wants a certain amount of zinc for its normal development[8], it was evident to try the determination of this element with the aid of this mould.

As a culture medium the same solution was used as for the determination of magnesium, in which zinc was replaced by 0.03 % magnesium.

Though the experiments are not yet finished, the preliminary results are encouraging; the thickness of the mycelium, as well as the number of black spores markedly increases with increasing Zn content of the culture solution. It differs from the magnesium series that there is no region in which the spores fail to grow which makes visual and photoelectric determination less attractive.

TABLE V

WEIGHT OF THE MYCELIUM OF *Aspergillus niger* WITH INCREASING QUANTITIES OF ZINC

γ Zn in 40 ml culture solution	weight of the mycelium, mg
0.1	370
0.2	490
0.4	620
0.5	850

One of the main difficulties is that the glass often contains such quantities of zinc, that reliable determination is only feasible by special precautions (paraffining the Erlenmeyer flasks, distilling the water in quartz apparatus). Experiments with other moulds, known for their need of zinc, in casu *Phycomyces Blacksleeanus* and *Rizopus nigricans* are also in full swing.

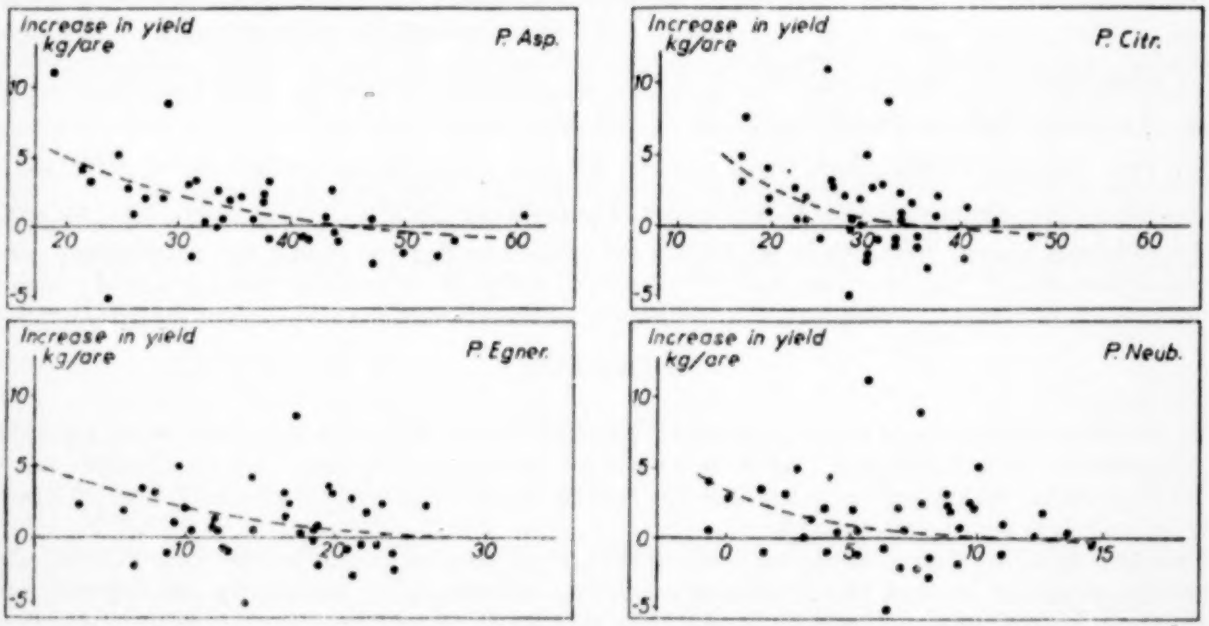


Fig. 4. The correlation between the increase in yield of beans at increasing phosphate dressings (vertical axis) and the corresponding phosphate contents of the soil, as determined with four different methods. Note that the spreading of the *Aspergillus* determinations is the least.

With regard to the practical application of the *Aspergillus* method, it will be clear that the link between a method of determination and the amount of the fertiliser, which has to be applied to a certain soil, in order that it gives maximum yields, must be an arbitrary one.

This holds true for chemical as well as for biological methods; so it is necessary to compare the results of a method of determination with the yields of a large number of fertiliser field-experiments, on different soils and with different crops. This has been done by VISSER[9] for phosphate and potassium.

The results of such a comparison for beans are summarized in Fig. 4, in which the correlation between the phosphate content of the soil, determined in four different ways and the increase in weight in the yields of the beans as a result of increasing phosphate dressings, are given.

It is evident that the spreading in the case of the *Aspergillus* method is the least and the conclusion of extensive investigations made at our experiment station is that the *Aspergillus* method for the determination of phosphates, especially in clay soils, belongs to the best methods we possess, whereas the reproducibility is of the same order of magnitude as that of the chemical methods.

With regard to the determination of potassium, the same procedure has been followed. *The accuracy of the Aspergillus method is even greater* than that of the chemical methods, the correlation with the results of the fertiliser experiments favourably compares with the other methods.

During the war, when the Soiltesting Laboratory ran out of cobaltnitrite, the Microbiological Department of the Agricultural Experiment took over the potassium determination. More than 6000 soil samples were investigated and 12000 determinations made; it was proved hereby that the method was satisfactory, whereas the costs were less than those of the chemical determination. With the same personnel it was possible to make 2–3 times as many determinations than with the chemical method, both in duplicate.

All the copper determinations in soil at our experiment station, a thousand a year, are at the moment made with the *Aspergillus* method, and it is to be expected that within a short time this will also be possible for magnesium and zinc.

SUMMARY

For the determination of potassium and phosphate by means of *Aspergillus niger*, an optimal culture solution was developed, which was sufficiently buffered to keep the p_H changes between allowable limits, which was not influenced by the humus-content of the soil, nor by the presence of calcium and sodium salts.

With this solution and a newly isolated strain of *Aspergillus niger* the accuracy of the determinations equalled that of the chemical methods, whereas they took only one quarter of the time of the chemical determinations. During the war 12000 potassium determinations were made in soil samples.

The amount of magnesium in a culture solution influences the growth and the weight of the mycelium as well as the number of the spores. The colour of both could be measured with a photronic cell.

The determination of zinc proved also to be possible with the aid of the *Aspergillus*, the weight of the mycelium being proportional to the quantity of this element in the culture solution. However great care has to be taken to avoid contamination of the culture medium with zinc from the chemicals as well as from the glassware.

RÉSUMÉ

Pour la détermination du potassium et du phosphate au moyen du micro-organisme *Aspergillus niger*, une solution de culture optimum a été développée. Cette solution a été suffisamment tamponnée pour maintenir les changements de p_H dans les limites admises; elle n'a été influencée ni par le contenu en humus dans le sol, ni par la présence des sels du sodium et du calcium.

Avec cette solution et une couche fraîchement isolée d'*Aspergillus niger*, la précision des

déterminations était égale à celle obtenue par les méthodes chimiques, tandis qu'elles n'exigeaient que le quart du temps employé par les déterminations chimiques.

Pendant la guerre 12000 dosages de potassium dans divers échantillons de sol ont été exécutés. La quantité de Mg dans une solution de culture influence la croissance et le poids du "Mycélium" ainsi que le nombre des spores. La couleur des deux peut être mesurée par une cellule photoélectrique.

Le dosage du zinc peut également s'effectuer au moyen de l'*Aspergillus niger*, le poids du mycélium étant proportionnel à la quantité de zinc dans la solution de culture.

Il faut prendre grand soin d'éviter la contamination du milieu de culture par le zinc provenant soit des produits chimiques soit de la verrerie.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Bestimmung von Kalium und Phosphat mit Hilfe von *Aspergillus niger* wurde eine optimale Kulturlösung entwickelt, die genügend gepuffert war, um die p_H-Veränderungen innerhalb der zugelassenen Grenzen zu halten, und die weder durch den Humusgehalt des Bodens noch durch die Anwesenheit von Kalzium- und Natriumsalzen beeinflusst wurde.

Mit dieser Lösung und einem neu isolierten Stamm von *Aspergillus niger* glich die Genauigkeit den Bestimmungen der chemischen Methoden, während sie nur ein Viertel der Zeit der chemischen Bestimmungen kosteten.

Während des Krieges wurden 12000 Kaliumbestimmungen in Bodenproben ausgeführt. Die Magnesiummenge in einer Kulturlösung beeinflusst das Wachstum und Gewicht des Myceliums wie auch die Zahl der Sporen. Die Farbe beider konnte mit einer Photozelle gemessen werden.

Auch die Bestimmung von Zink mit Hilfe von *Aspergillus niger* erwies sich als möglich, wobei das Gewicht des Myceliums der Menge dieses Elements in der Kulturlösung proportional ist.

Dabei muss jedoch äusserste Sorgfalt betrachtet werden, um die Verunreinigung des Kulturmediums mit Zink aus den Chemikalien wie auch aus den Glasgeräten zu vermeiden.

REFERENCES

[1] W. Butkewitsch, *J. Landw.*, 10 (1909) 136–141.
[2] E. G. Mulder, *Thesis*, Wageningen 1938.
[3] H. Niklas, H. Poschenrieder, and J. Trischler, *Z. Pflanzenernähr. u. Düngung*, A (1930) 18–129.
[4] F. C. Gerretsen and Nora Blumendal, *Verslag. Landbouwk. Onderzoek.*, No. 46 (4) A (1940) 219–303.
[5] G. Vilsmeyer, *Thesis*, München 1931.
[6] J. Trischler, *Thesis*, München 1930.
[7] J. Smit and E. G. Mulder, *Mededeelingen Landb. Hoogeschool*, 46 (1942) 1–43.
[8] M. Roberg, *Zentr. Bakt.*, II, 84 (1931) 196–230.
[9] W. C. Visser, *Verslag. Landbouwk. Onderzoek.*, No. 49 (5) A (1943) 165–220.

Received March 13th, 1948

DISCUSSION

Dr W. F. J. Cuthbertson (Greenford): I should like to ask Dr Gerretsen what experience he has had in the microbiological estimation of cobalt and whether he has investigated the cobalt requirements of the microorganisms in the rumen of the cow. This question of the cobalt requirement of such organisms may be of interest in determining the rôle of cobalt in the nutri-

tion of ruminants as well as for the assay of traces of cobalt. In particular it would be very interesting to known if such organisms synthesize factors essential for the nutrition of the ruminant.

Reply: We have made a number of experiments on the determination of cobalt with micro-organisms, but we could not get reproducible results. Starting with a crude culture of soil bacteria we obtained a definite increase in turbidity of our cultures with increasing quantities of cobalt. As soon as we tried to isolate the bacteria, they did not react any more. Also with yeast we got a definite response, showing itself in increasing quantities of CO_2, obtained during fermentation. This we were unable to reproduce, at will, so the problem seems to be complicated by some unknown factors.

There is a possibility that the bacteria do not want cobalt at all for their owns development, but use it for the production of some growth-factor which is necessary for the development of other bacteria.

I think the results obtained by our English colleagues concerning the rôle of cobalt in the rumen of the cow are very interesting, especially the fact that administering cobalt by injecting it into the animals does not improve their condition. This can only be achieved by administering it orally, which strongly suggests that the rôle of cobalt is of an indirect nature. Perhaps this throws some light on the fact that we could not get any results with pure cultures of bacteria.

Remark by Dr R. L. MITCHELL (Aberdeen): Preliminary investigations show that the cobalt content of the ask of rumex bacteria is about 15 ppm, that is, about 5–10 times the normal content of the ask of the herbage consumed by the sheep.

THE MICROBIOLOGICAL ESTIMATION OF COPPER, MAGNESIUM AND MOLYBDENUM IN SOIL AND PLANT MATERIAL

by

E. G. MULDER*

Agricultural Experiment Station and Institute for Soil Research, T.N.O.,
Groningen (Netherlands)

INTRODUCTION

The fact that microorganisms require a number of elements for their development, may be used for the microbiological estimation of most of these elements. Although bacteria may be employed for these analyses, as for instance *Azotobacter chroococcum* for the estimation of molybdenum, generally the fungus *Aspergillus niger* is used. This organism requires the following nutrient elements: C, N, P, S, K, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu and Mo, and generally speaking all of these may be estimated by *Aspergillus* tests.

In comparison with chemical analyses microbiological tests show the advantage that estimation of a certain element is possible, without separating it from other compounds. This saves a great deal of time. As the requirement of trace elements of *Aspergillus niger* is low, very small amounts of these elements may be estimated. In the case of copper and molybdenum for instance amounts in the range of 10^{-4}–10^{-3} and 10^{-6}–10^{-5} mg respectively may be determined. By chemical methods it is often impossible even to detect such small amounts.

In the *Aspergillus* tests for potassium and phosphate the fungus generally is grown in relatively small Erlenmeyer flasks. The mycelia are weighed and the weights compared with a set of standards, grown with increasing amounts of potassium and phosphate respectively.

In our determinations of copper and magnesium 1000 ml Erlenmeyer flasks containing only 40 ml of nutrient solution were used. Under these circumstances increasing amounts of these elements show typical differences in appearance of mycelia and spores, from which it is possible, by comparing the unknown with a set of standards, to derive the amount of available copper and magnesium respectively. In this way the weighing of the mycelia is avoided.

---

* Agronomist of the "Staatsmijnen in Limburg".

ESTIMATION OF COPPER

In these experiments *Aspergillus niger* is grown in a nutrient solution of the following composition:

I		II	
H_2O, distilled in glass ware	1000 ml	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	50 mg
glucose	50 g	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	20 mg
KNO_3	5.0 g	$MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	3 mg
K_2HPO_4	2.5 g	$Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$	1.5 mg
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	1.0 g		

In order to remove the small traces of copper which generally are present in the purest commercial chemicals, 0.3 mg of a solution of NH_4SH and 5 g of charcoal ("norit") are added to I. After some 5 minutes shaking the charcoal which has adsorbed the copper, is separated by filtration. The micro-nutrient-salts (II) which should be as free from copper as possible are added after the filtration.

40 ml portions of the copper-free nutrient solution are used in 1 l Erlenmeyer flasks which are previously cleaned by washing with hot 10–15 % nitric acid and rinsing with glass-distilled water. After autoclaving these solutions for 5 minutes at 105° C the materials which have to be analysed for copper are added. The flasks are inoculated with 10–12 drops of a dense suspension of *Aspergillus* spores in sterile copper-free water or nutrient solution and incubated for 4–5 days at 31° C. After this period the amount of available copper in the solution may be estimated by comparing the colour of the *Aspergillus* spores with a set of standard cultures to which copper as copper sulphate in amounts of 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.3, 1.6, 2 and 2.5 γ was added. Without copper the mycelia of *Aspergillus niger* are poorly developed and sterile; increasing amounts of copper added result in a more abundant spore formation, whereas the colour of the spores is changing from yellow to yellow-brown, gray-brown, black-brown and black (see the coloured-plates in 1).

It should be stressed that different strains of *Aspergillus niger* may show a different colour scale on account of increasing amounts of copper. Of six strains tested, two showed about the same colour scale as strain M which was used throughout; the other three, however, gave different results.

According to this assay copper was estimated in soils and in plant tissues. These determinations were carried out in connection with the occurrence of copper deficiency of plants growing on certain sandy and peat soils.

For the estimation of plant-available copper in soils one gram of air-dried soil is added to the flasks with copper-free nutrient solution which thereupon are inoculated with *Aspergillus* spores.

The results of a number of experiments in which the data of the *Aspergillus* test were compared with those of pot- and field experiments with cereals, are recorded in Table I.

TABLE I

AVAILABLE COPPER IN A NUMBER OF SOILS

Soil	Plant growth	Available copper in γ per 1 g of air-dried soil
sandy soil	wheat, normal plants	> 2.5
sandy soil	white oats, normal plants	> 2.5
sandy soil	white oats, heavy symptoms of Cu-deficiency	0.1
sandy soil	white oats, light symptoms of Cu-deficiency	1.1
sandy soil	white oats, normal plants	1.5
sandy soil	white oats, normal plants	> 2.5
sandy soil	white oats, symptoms of Cu-deficiency	0.3
peat soil	wheat, heavy symptoms of Cu-deficiency	0.2
same field	healthy area in Cu-deficient field	2–2.5
peat soil	wheat, normal plants	> 2.5
sandy soil	white oats, heavy symptoms of Cu-deficiency	0.25
same field	white oats, less diseased area	0.8
same field	white oats, healthy area	1.7
same field	white oats, supplied with $CuSO_4$	> 2.5

From these results and from many others, not recorded here, it was concluded that soils producing normal cereals contain 2 γ of available copper per gram of soil or higher. From 0.6–1.5 γ light symptoms of copper deficiency will occur, whereas lower than 0.6 γ of Cu per 1 g of soil heavy symptoms of this deficiency may be expected in wheat and oats.

For the microbiological estimation of copper in plant tissues 0.5 g or less of these materials are ashed and the ashes added to the flasks with nutrient solution for *Aspergillus niger*. The results of some estimations compared with those chemically obtained according to the carbamate method[1, 3] are given in Table II.

TABLE II

COPPER CONTENT OF SOME PLANT TISSUES

Plant material	Cu in p.p.m. of dry matter, estimated by	
	Aspergillus niger	carbamate
Wheat, normal plants, seed	1.7	1.68
Wheat, normal plants, seed	1.7	1.77
Wheat, normal plants, seed	2.5	2.65
Wheat, normal plants, seed	1.3	1.50
Wheat, symptoms of Cu-deficiency, seed	0.6	0.77
Wheat, symptoms of Cu-deficiency, seed	0.6	0.70
Wheat, normal plants, seed	3.3	3.33
Wheat, normal plants, seed	4.4	4.66
Oats, symptoms of Cu-deficiency, seed	0.7	0.80

ESTIMATION OF MAGNESIUM

The microbiological estimation of magnesium may be carried out in a similar way as described for copper. For these determinations a nutrient solution of the following composition is used:

H_2O, distilled in glass ware. . .	1000 ml	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	20 mg
glucose	50 g	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	10 mg
KNO_3	5 g	$MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	3 mg
K_2HPO_4	2.5 g	$Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ . . .	1.5 mg
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	1.0 g	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	1 mg

(In later experiments 10 mg Ca (as $CaCl_2$ or $Ca(H_2PO_4)_2$) has been added to all cultures).

This assay was used for the determination of plant-available magnesium in soils and total magnesium in some plant materials.

3 g of air-dried soil are added to 1000 ml Erlenmeyer flasks containing 40 ml of the above-mentioned nutrient solution, which thereupon are inoculated with a suspension of *Aspergillus* spores in sterilised water or magnesium-free nutrient solution. After 5 days incubation at 31° C the amount of available magnesium can be estimated by comparing the appearance of the cultures with soil with a set of standard cultures to which magnesium in amounts of 0, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 and 500 γ respectively is added. Without magnesium no development whatever takes place, with 25 γ a slight growth of sterile mycelium occurs and this is more abundant with increasing amounts of magnesium. Cultures with 150 γ of Mg show a slight sporulation which is increasing with an improving supply of magnesium until 500 γ Mg per flask (see the photographs in 4).

The results of a number of estimations are recorded in Table III. In these experiments soil samples were collected from fields with magnesium-deficient plants and from normal fields.

From these results and from many others recorded in 4 it can be concluded that soils containing 50 γ or less of plant-available magnesium produce cereals with heavy symptoms of magnesium deficiency. From 50–100 γ light deficiency symptoms occur, whereas normal plant growth is obtained, when the magnesium content is 100 γ or higher.

From the p_H-determinations of the samples it is seen that soils with a low content of plant-available magnesium generally have a lower p_H than those with a normal magnesium supply. It was shown that the low content of available magnesium in acid soils is due to the leaching of the Mg-ions under the influence of the low p_H (4).

Applications of $CaCO_3$ which raise the p_H of the soil and often improve to a certain extent the plant growth on magnesium-deficient soils, did not increase the content of available magnesium, unless the $CaCO_3$ contained Mg as an im-

TABLE III
AVAILABLE MAGNESIUM IN A NUMBER OF SOILS

Soil	pH	Plant growth	Available magnesium in γ per 3 g of air-dried soil
sandy soil	4.3	rye, heavy symptoms of Mg-deficiency .	< 50
sandy soil	4.2	oats, heavy symptoms of Mg-deficiency	< 50
same field	4.4	oats, light symptoms of Mg-deficiency .	50
same field	4.8	oats, normal plants	100
peat soil	5.5	wheat, normal plants	> 500
sandy soil	5.5	oats, normal plants	> 500
peat soil	5.0	oats, normal plants	400–500
sandy soil	5.0	oats, normal plants	100
sandy soil	4.5	oats, heavy symptoms of Mg-deficiency	25
same field	4.8	oats, light symptoms of Mg-deficiency .	25–50
same field	5.2	oats, normal plants	150
sandy soil	5.2	oats, heavy symptoms of Mg-deficiency	50
same field	5.6	oats, light symptoms of Mg-deficiency .	100
same field	5.8	oats, normal plants	150–200
sandy soil	4.4	oats, symptoms of Mg-deficiency . . .	25
same field	4.8	oats, light symptoms of Mg-deficiency .	50
same field	4.9	oats, normal plants	100
sandy soil	4.4	oats, symptoms of Mg-deficiency . . .	25–50
same field	4.4	oats, light symptoms of Mg-deficiency .	100
same field	5.0	oats, normal plants	150–200

TABLE IV
MAGNESIUM CONTENT OF OATS

Plant material	Mg in p.p.m. of dry matter, estimated by	
	Aspergillus	oxychinoline
Heavy symptoms of Mg-deficiency, straw	180	137
Heavy symptoms of Mg-deficiency, straw	130	124
Symptoms of Mg-deficiency, seed	390	508
Symptoms of Mg-deficiency, straw	60	43
Symptoms of Mg-deficiency, seed	340	462
Symptoms of Mg-deficiency, straw	80	140
Normal plants (supplied with $MgSO_4$), seed	1150	1223
Normal plants (supplied with $MgSO_4$), straw	980	1245
Normal plants (supplied with $MgSO_4$), seed	1380	1415
Normal plants (supplied with $MgSO_4$), straw	1040	1147
Normal plants, seed	890	1014
Normal plants, straw	270	177
Normal plants, seed	1280	1143
Normal plants, straw	430	426
Heavy symptoms of Mg-deficiency, seed	780	531
Heavy symptoms of Mg-deficiency, straw	100	97
Symptoms of Mg-deficiency, seed	950	846
Symptoms of Mg-deficiency, straw	70	79
Light symptoms of Mg-deficiency, seed	970	1058
Light symptoms of Mg-deficiency, straw	70	65

purity. The improved plant growth is probably brought about by an increased absorption of magnesium due to a better developed root system in the less acid soils.

For the estimation of total magnesium in plant tissues these materials were ashed at 500–600° C, the ashes treated with HCl, neutralised with Na_2CO_3 and added to the flasks with nutrient solution. In Table IV the results of this assay are compared with the chemical determinations according to the oxychinoline method (4).

Though the results of the *Aspergillus* test are less accurate than those of the chemical analyses, the former has the advantage that very small samples may be investigated. In the second place it allows of the examination of a large number of samples in a short time.

THE MICROBIOLOGICAL ESTIMATION OF MOLYBDENUM

Increasing amounts of molybdenum induce increasing yields of mycelium and sporulation of *Aspergillus niger* when this organism is grown in a nutrient solution with nitrate as the sole source of nitrogen. This fact may be used for the microbiological estimation of traces of molybdenum. In these experiments a nutrient solution of the following composition is used:

H_2O, distilled in glass ware	1 l	$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$	0.25 mg
glucose	50 g	$FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$	3 mg
KNO_3	5 g	$MnSO_4 \cdot 4\ H_2O$	0.30 mg
K_2HPO_4	0.6 g	$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	2 mg
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0.6 g	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	0.60 mg
$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	0.5 g		

The assay was used for the determination of plant-available molybdenum in soils and total molybdenum in some plant tissues. In the first case 100 mg of air-dried soil are added to 500 ml Erlenmeyer flasks, containing 50 ml of nutrient solution. After inoculation with a suspension of *Aspergillus* spores and incubation for 4–5 days at 31° C, the amount of available molybdenum is estimated by comparing the yield of mycelium and the sporulation with a set of standards, grown with known amounts of molybdenum. As is seen from Table V, very small amounts of Mo are required, to induce a normal growth of *Aspergillus niger*. Consequently this test enables the estimation of very small amounts of this element.

In three soils amounts of 0.015, 0.020 and 0.10 γ of available Mo per gram of air-dried soil were found. No symptoms of molybdenum deficiency were observed in any crop, growing in Dutch soils. By growing in very pure nutrient solutions, however, symptoms of Mo-deficiency were obtained in tomato, oat, barley and pea plants (see 2). In the preparation of the nutrient media salts free or practically free from molybdenum were selected by testing different brands for Mo with *Aspergillus*.

References p. 800.

TABLE V

EFFECT OF INCREASING AMOUNTS OF MOLYBDENUM ON THE YIELD AND APPEARANCE OF *Aspergillus niger*

Mo in γ per 50 ml of nutrient sol.	Yield, dry weight, in g*	Sporulation	Appearance of mycelium
0.0000	0.165	0	entirely mucous
0.0004	0.253	0	entirely mucous
0.001	0.294	0	entirely mucous
0.002	0.450	0	partially mucous
0.004	0.558	0	partially mucous
0.010	0.797	scant	normal
0.020	0.868	normal	normal
0.040	0.900	normal	normal

* Average of duplicate values.

For the estimation of molybdenum in plant tissues 5 or 10 mg of dried and ground tissue are ashed at 500–600° C and the ashes added to molybdenum-free nutrient solutions which thereupon are inoculated with spores of *Aspergillus*. Table VI contains some results.

TABLE VI

MOLYBDENUM CONTENT OF SOME PLANT TISSUES

Tissue	Molybdenum in p.p.m. of dry matter
Pea leaves	0.3
Pea roots	2.–
Pea nodules	4–8
Pasture grass	0.7
Red clover	2.–

The data of Table VI show that the nodules of pea plants are very rich in molybdenum. This fact is in good agreement with the results of experiments with pea plants in nutrient media in which it was found that molybdenum is essential for the fixation of N_2 by the nodules.

SUMMARY

A description is given of some microbiological assays for the estimation of copper, magnesium, and molybdenum in soils as well as in plant tissues. Some results obtained with the application of these tests are recorded.

References p. 800.

RÉSUMÉ

Une description de quelques essais microbiologiques est donnée pour l'estimation du cuivre, magnésium et molybdène dans le sol et dans les tissus des plantes.

Quelques résultats obtenus par l'application de ces essais sont enregistrés.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Beschreibung einiger mikrobiologischer Verfahren für die Bestimmung von Kupfer, Magnesium und Molybdän in Böden wie auch in Pflanzen wird gegeben.

Einige Resultate bei der Anwendung dieser Methoden werden berichtet.

REFERENCES

[1] E. G. Mulder, *Thesis*, Wageningen 1938.
[2] E. G. Mulder, *Plant and Soil*, 1 (1948) 94–119.
[3] J. F. Reith, J. Th. L. B. Rameau, E. G. Mulder, L. Seekles, L. C. E. Kniphorst and W. B. Deijs, *Chem. Weekblad*, 43 (1947) 106–108.
[4] J. Smit and E. G. Mulder, *Mededeel. Landb. Hoogeschool*, Wageningen, 46 (1942) 1–43.

Received March 13th, 1948

METHODOLOGICAL CONTRIBUTIONS TO THE MICROBIOLOGICAL DETERMINATION OF TRYPTOPHANE*

by

J. YLSTRA

Microbiological Laboratory of the Technical University, Delft (Netherlands)

At the beginning of our experiments the main purpose was to obtain personal experience with the method as developed by earlier investigators. During the work it appeared possible to introduce some methodological amendments, which may enhance the applicability of the method in question.

Being in want of a sufficient number of amino acids and literature, we had to limit our investigations to the determination of tryptophane.

At starting we came across many difficulties of which the preparation and conservation of the required media were the most troublesome.

As it is a well-known fact, that the microbiological determination of amino acids has originated from the corresponding vitamin essay, we may refer to the principle of this latter essay.

So the method depends on a quantitative determination of the growth promotion of a micro-organism, caused by the addition of some specific growth factor — here an amino acid — to a medium which is sub-optimal for this factor only.

Several lactic acid bacteria require for their development many amino acids. Knowing these requirements it must be possible to compose media — basal media — which contain all factors essential for the development of such a bacterium in optimal concentration besides one amino acid to be determined. Addition of this amino acid to such a medium will then lead to a growth promotion. Within a certain region there will be a direct relation between the growth response and the amount of amino acid added.

If this relation is not linear it is necessary to establish a so called standard curve in which this relation is graphically represented. Such a curve being established it is possible to conclude to the amount of amino acid, present in a suitable quantity of the material to be analysed by determining the growth response.

The determination of the growth can either be done by estimating the number of cells formed, for instance indirectly by some nephelometric method, or it is possible to measure some attendant phenomenon of growth such as the production of acid in the case of lactic acid bacteria.

---

* Preliminary communication.

So the establishment of the standard curve is a very important part of the analysis. To obtain this standard curve we must possess a so called basal medium, a solution of the amino-acid to be determined, water and a suspension of an appropriate microorganism. With the first three liquids we are able to make up the final media, containing different amounts of the amino acid concerned.

After that the final media are inoculated with equal amounts of the suspension of the microorganism and incubated for 72 to 96 hours. Then the growth in the different final media is measured and the standard curve established.

Now the shape of this curve is determined by the composition of the basal medium and if this solution deteriorates the standard curve will change also. So if we are able to prevent such changes of the solution of basal medium we may be able to perform many determinations of the amino acid concerned with a standard curve that is established only once.

We preferred to sterilise by filtration and not in the autoclave because it did not seem advisable to expose these complex mixtures containing glucose, phosphate, vitamins etc., to a temperature of 120° C.

The sterilised solutions were put into the refrigerator.

The solution of the amino acid to be determined and the used water were sterilised in the autoclave. With these components we composed the final media by filling sterilised test tubes with the appropriate volume of the components and used in that procedure sterilised burettes.

So we sterilised our solutions before making up with them our final media. In this way we prevented the possibility of unequal evaporation of water that may be caused by the sterilisation of the small volumes of final medium in the autoclave.

We were able to show the importance of a dilution or concentration of the final media on the form of the standard curve, demonstrating that an unequal evaporation of water out of the various tubes when sterilised in the autoclave may disturb the determination.

As has already been observed, it is necessary that the basal medium contains as many factors as possible and in optimal concentrations. When one of these factors runs out during the development of the microorganism, the growth must stop. So if we use two different basal media and one of them gives us a steeper standard curve and a higher optimal level, it is clear that that basal medium is more optimal than the other.

Now we observed that a basal medium containing a hydrolysate of yeast gives indeed such a better standard curve when compared in this way with a basal medium containing the usual hydrolysate of casein.

Using the foregoing results and one and the same batch of basal medium we demonstrated that the standard curves established in the beginning, in the middle and at the end of a month were in every respect identical. Using different solutions

Many experimenters shake their cultures at arbitrary moments during incubation. In this way oxygen may be brought into the cultures. Since the used lactic acid bacteria tend to be anaerobic, the growth of those microorganisms might be influenced by the amounts of oxygen introduced by shaking.

Our experiments demonstrated such an influence. So we are obliged to shake continuously or not at all. We chose the first condition in the following experiments.

As has already been observed the growth may also be determined by estimating indirectly by a nephelometric method the number of cells formed. Also in this case we must establish a standard curve. So we established many standard curves and used solutions of basal medium which were sterilised as before.

We knew that those solutions did not change and we expected to get identical standard curves. This was not the case.

As before we investigated the influence of shaking of the cultures and also that of different times of incubation but these experiments did not give us the possibility to get identical curves.

In all these nephelometric determinationswe got different curves from identical solutions of basalmedium while the origin of those differences was not clear.

Concluding we may say that we were able to establish one standard curve for many determinations of tryptophane when using one and the same batch of basal medium, preserved by sterilisation and estimating the growth promotion by titration of the lactic acid formed. When determining the growth promotion by a nephelometric method, one is obliged to establish a standard curve for each determination of tryptophane. Moreover it may be expected that important systematical faults adhere to this method.

Using the first procedure, *Lactobacillus arabinosus* 17–5 and the medium prescribed by DUNN *et al.* (*J. Biol. Chem.*, 157 (1945) 387) we analysed a raw casein and grass.

Besides the normal checks such as the determination on different levels (*Advances in protein chemistry II*), we checked the analysis of the casein by repeating the analysis with *Streptococcus faecalis* and the medium mentioned by LYMAN *et al.*, *Arch. Biochem.*, 10 (1946) 427, and the analysis of the grass by a chemical analysis. With *Lactobacillus arabinosus* 17–5 the results of two analyses of the casein containing 13.0% of water were 1.20 and 1.21% of tryptophane. With *Streptococcus lactis* R we found 1.20%. In the dry grass we determined the total and the free tryptophane and we found 0.21% and 0.008% tryptophane respectively. The results of the chemical checks were respectively 0.37% and 0.022% tryptophane. Those results demonstrate that the microbiological determination can only be accurate when the material to be analysed does not contain to much non-proteinous matter.

We also used our deviating method in the microbiological determination of tyrosine in the raw casein and the grass with *Leuconostoc mesenteroides* P 36 and the medium LYMAN *et al.* (*Arch. Biochem.*, 10 (1946) 427).

of basal medium the accessory standard curves were sometimes different. It turned out to be caused by the initial p_H of the solution of basal medium.

The results of two determinations of tyrosine in the casein (13% water) were: 3.84% and 3.92% tyrosine and in the dry grass 0.93% and 1.05% total tyrosine and 0.036% free tyrosine. Unfortunately we have no check in case of the analysis of casein, but we have chemical checks for the results of the grass, the percentage of total tyrosine amounting to 0.80% and that of free tyrosine to 0.049. Finally it is perhaps of importance to mention that we did not use a standardised procedure to obtain the necessary suspensions of the microorganisms.

SUMMARY

Methodological amendments on the microbiological determination of tryptophane are proposed. The results with casein and grass, using *Lactobacillus arabinosus*, as organism, are compared with the tryptophane content chemically and microbiologically determined.

The same amendments were used in the determination of tyrosine with *Leuconostoc mesenteroides* its before, results are mentioned.

RÉSUMÉ

L'auteur préconise des améliorations à la méthode de détermination microbiologique du tryptophane. Les résultats obtenus avec la caséine et l'herbe en faisant usage de *Lactobacillus arabinosus*, comme organisme, sont comparés avec la teneur en tryptophane chimiquement et microbiologiquement déterminée.

Les mêmes améliorations sont appliquées à la méthode de détermination du tyrosine en faisant usage de *Leuconostoc mesenteroides*, tandis que les résultats sont communiqués comme ci-dessus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbesserung der für die mikrobiologische Bestimmung von Tryptophan angewandte Methode wird empfohlen. Die mit Kasein und Gras bei Anwendung von *Lactobacillus arabinosus*, als Organismus erzielten Ergebnisse werden mit dem auf chemischem und microbiologischem Wege festgestellten Tryptophangehalt verglichen.

Dieselbe Verbesserung wurde angewandt für die Bestimmung von Tyrosin bei Anwendung von *Leuconostoc mesenteroides* Ergebnisse wurden gleicherweise angegeben.

Received April 9th, 1948

PRACTICAL EXPERIENCE IN MICROBIOLOGICAL ASSAYS USING LACTIC ACID BACTERIA

by

A. C. VAN DER LINDEN

Netherlands Institute of Nutrition, Amsterdam (Netherlands)

The purpose of this paper is to describe some of the difficulties experienced with microbiological assays, in the hope that others may avoid the sources of error in this type of work.

The technical details mentioned in the first part of this article are on many occasions of equal importance for the microbiological amino acid as well as the vitamin assays.

A. AMINO ACIDS

In 1946 we chose the method of Stokes and Gunnes[1] who estimated about ten amino acids with *Streptococcus faecalis* R, and that of Dunn *et al.*[2], who used *Leuconostoc mesenteroïdes* P 60 as the testorganism. The basal media are described in their papers.

At present we are using both these organisms, both of which have their advantages and disadvantages *Str. faecalis* grows rapidly but is a weak acid former. The organism is incubated only 40 hours before titration with 0.05 n NaOH is performed. *L. mesenteroïdes* produces twice the amount of lactic acid but requires three days for incubation; also the basal medium of this organism contains a great deal of threonin which is expensive.

The distribution of the assays over the organisms is as follows:

Str. faecalis R A.T.C.C. 8043	*L. mesenteroïdes* P 60 A.T.C.C. 8042
Arginin	Aspartic acid
Histidin	Phenylalanin
Lysin	Tyrosin
Iso-leucin	Cystin
Leucin	Prolin
Valin	
Methionin	
Threonin	

References p. 812.

L. arabinosus 17.5 A.T.C.C. 8014 is used for the assay of tryptophan and glutamic acid with the medium described by BARTON-WRIGHT[3].

The principle of the microbiological estimation is known. To recapitulate:

The method is based on a complete knowledge of the amino acid and vitamin requirements of the lactic acid bacteria. From this knowledge, synthetic media can be composed, containing the essential ingredients in optimal amounts. If a single one of the amino acids or the vitamins, essential for the organism, is omitted, growth fails to occur. The response of the organism to this amino acid or vitamin is determined by titrating the amount of lactic acid produced during incubation. A graph is plotted correlating the response against the dose of the nutrient in a series of standard tubes. By interpolation from this standard curve the amount of the amino acid or the vitamin in the test tubes can be determined.

We shall follow closely the course of the analysis, laying stress on the points of particular importance. This will be followed by a description of the assay of some amino acids in particular.

STOCK CULTURES

These cultures are kept in refrigeration in a yeast-extract glucose agar stab, and refreshed every two weeks. In addition dry-freeze preparations have been prepared by the simple apparatus of A. E. BEUTE[4]. These dry-freeze preparations stored 15 months at room temperature, showed the same qualities of acid production and amino acid requirements as the regularly refreshed stab cultures.

The amount of the amino acids required for optimum response also remained the same and did not decrease as one observes with cultures kept on poor media.

The long viability of dry-freeze preparations was of great use when it was suspected, that our stab cultures were contaminated or were mutations. By using these dry-freeze preparations as controls in which contamination was very improbable, we could sometimes demonstrate that irregularities appearing in the assays were due to technical failures and not to altered or contaminated organisms.

PREPARATION OF THE INOCULUM

The inoculum is made by transferring the organism from the stab to a yeast-glucose broth. We did not follow the method generally described in the literature, in which the inoculum is prepared in the basal medium enriched with the deficient nutrient.

After incubation for 18–24 hours the organism is centrifuged and washed two or three times with physiological saline to assure a low blank assay. We consider it of great importance to incubate the yeast-extract broth for at least 18 hours. We observed that organisms incubated for less than 18 hours grew considerably in that time, but growth was not initiated on the synthetic amino acid medium.

This was not regularly reproducible and was never observed in our vitamin assays, in which less synthetic media were used. Yeast extract cultures older than 30 hours also occasionally showed poor growth, although the effect is much less striking.

PREPARATION OF THE BASAL MEDIUM

A stock mixture of the required vitamins, purines and pyrimidines is prepared and glucose is added to this mixture, so that 10 mg is used for each 50 ml of basal medium.

The amino acids are weighed for one or more assays and after addition of the vitamins and the other compounds, the whole mixture is dissolved by boiling for several minutes. The liquid is then decanted and the insoluble remnants are brought into solution by the addition of one or two drops of concentrated HCl.

Only biotin and salts are added in the form of solutions. Biotin is kept in 30% alcohol (H 0.1γ/ml) to prevent contamination. Storage in water under toluene was not convenient and the solution occasionally became inactive within two or three weeks.

PREPARATION OF THE HYDROLYSATES

This is always performed under the same circumstances; 100 mg of protein are refluxed with 10 ml of 10% HCl for 16 hours. After refluxing, the hydrolysates are diluted to 100 ml and this 1% HCl solution is stored in the refrigerator. For every 4 or 5 assays a convenient sub-dilution is made and adjusted to p_H 6.8 with NaOH.

For the assay of tryptophan an enzyme digestion with papaïn according to the method of HORN AND JONES is prepared[14].

THE METHOD USED IN FILLING THE TUBES

The tubes have a 6 ml capacity. They are filled first with standard and test solutions in the desired levels, after which these levels are adjusted to 1 ml with distilled water.

When the samples contain an appreciable amount of NaCl, the adjustment is performed with a NaCl solution of an equal concentration, to obtain an equal NaCl concentration in every tube, in order to avoid a drift in the resulting figures computed for each level.

The basal medium is the last ingredient to be added, for which an automatic pipette is employed. The principle of the automatic pipette, which gives great satisfaction, is the following[5].

A type of separatory funnel contains a whetted constriction at its outlet, in which a metal plug with a globular end fits exactly.

This plug is drawn up electromagnetically. There are two small cogged wheels mounted on the axis of a synchronised clock, one for making and one for breaking the current. By regulation of the position of the cogged wheels with regard to each other, the ejection time of the fluid can be regulated.

After shaking, the tubes are plugged with cotton wool. Small metal or glass caps can be used but they have the disadvantage of being too bulky. The tubes are then placed in fixed order of succession in aluminium tins containing a spiral partition.

STERILISATION

Autoclaving has been substituted by steaming the tubes in a large closed kettle for 15 min. This method has been employed for several months, without producing any contamination of the tubes. For an infection with *e.g., Bac. subtilus* this would of course be insufficient.

INOCULATION

The tubes are inoculated with one drop of the inoculum from a sterilised glass tube. This high fusing glass tube is approximately 25 cm long and contains a length of rubber tubing at its superior end. This rubber tube passes between two rollers by which it is compressed and a vacuum created. By rotating a wheel the rollers revolve, draw in the rubber tube thereby increasing the vacuum. As a result the inoculum is drawn into the glass tube from the funnelled inferior end. To eject the inoculum drop by drop the wheel and rollers are revolved in the opposite direction. To sterilise this glass inoculum tube a Bunsen burner is played along the sides till the flame becomes yellow. This is considered a sufficient indication for adequate sterilisation.

INCUBATION

A good incubator is very important for an accurate assay. It is still more preferable to place the containers in a room at a constant temperature of 30 to 37° C, especially when the assay is carried out in tubes containing 10 ml final medium. Any temperature between 30 and 37° C is satisfactory, but it is very important that all tubes have the same temperature at the same moment.

Great care is taken that all the containers belonging to one assay are placed at the same level in the incubation chamber, since a difference of 1° C in temperature may cause an error as high as 10 %.

TITRATION

A drop of bromthymolblue is added to every tube. The alkali contains the same concentration bromthymolblue as the tubes, in order to obtain a comparable colour intensity in tubes with high and low acid production. The green colour of the first tube titrated is taken as the standard. Titrations can be carried out with an accuracy of 0.01 ml and the values obtained for duplicate or triplicate tubes are regularly within 5 %.

THE ESTIMATION OF SOME AMINO ACIDS IN PARTICULAR

Cystine

The estimation of cystine in proteins has not been successful. This may be due to the fact that during hydrolysis, compounds of cystine with carbohydrates or humine products are formed, which are not available to the organism. Prolonged heating with HCl of samples containing carbohydrates decreased cystine values when measured microbiologically, but not when the –SH groups are estimated polarographically.

It is not surprising to find that autoclaving the tubes for approximately 20 minutes decreases maximum acid production considerably. These findings are in agreement with the following statement of RIESEN *et al.*[6]: "Sterilisation has varying destructive effects upon the activity of cystine and cysteine, depending on the organism used".

Glutamic acid

In the assay of glutamic acid there are difficulties to overcome in the initial period of the standard and test curves. This initial period is due to the fact that not glutamic acid but glutamine is the nutrient for the organism. This initial period has been eliminated by different investigators in different ways[7]. In this laboratory the difficulty is avoided by the addition of 0.02 % yeast extract to the basal medium, keeping the incubation period under control.

Some amino acids (*e.g.*, cystine, proline, phenylalanine in *L. mesenteroïdes* assays and lysine in *Str. faecalis* assays) were found to be essential for the organism only during a limited period. Prolonged incubation results first in a growth in the blank tubes and later in a maximum growth in all tubes. This produces after some time a V-type of standard curve. This curve is not always reproducible the difficulty is easily overcome by keeping the incubation time of *Str. faecalis* R within 48 hours and for *L. mesenteroïdes* P 60 within 72 hours.

B. VITAMINS

In the last two years we have gained experience in the microbiological assay of several vitamins by using lactic acid bacteria. The media and organisms used are:

		A.T.C.C.	
Lactoflavin	*L. caseï*	7469	ROBERTS AND SNELL[8], SNELL AND STRONG[9]
Nicotinic acid	*L. arabinosus* 17.5	8014	BARTON-WRIGHT[10]
Pantothenic acid	*L. arabinosus* 17.5	8014	BARTON-WRIGHT[11]
Folic acid	*Str. faecalis* R	8043	TEPLY AND ELVEHJEM[12]
Biotin	*Str. faecalis* R	8043	Same medium but biotin omitted and folic acid added.

Estimations were carried out particularly in blood and urine, while only a few samples of yeast and other materials have been investigated. In the vitamin assays it has been shown, that it is important to adjust the p_H in the preparation of the different solutions (*e.g.*, the preparation of lactoflavine free caseïn-digest) by means of the glass-electrode. When using indicator paper for this purpose, we did not succeed in establishing reproducible standard curves, with regard to the blank and maximum titration values.

The blood samples were not deproteinised, but added to the basal medium in a suitable dilution. Sterilisation of the tubes causes precipitation of the blood proteins. Because of this precipitation and the dark colour of the final medium, more indicator must be added before titration can be performed. 0.1 ml of blood is used for the niacin assay and 1 ml for each of the other vitamins.

We have found that in half of the blood and in most of urine samples there is a drift of about 10–15 %.

All vitamin assays with *Str. faecalis* R must be incubated less than 48 hours, in order to prevent maximum growth in all tubes.

Lactoflavin

The organism used for the lactoflavin assay — *L. caseï* — is considered a difficult one. Irregularly shaped curves with low acid production have been obtained with different cultures on the same basal medium. We obtained better acid production and more reproducible curves, when the stock cultures of *L. caseï* were refreshed every three days. When an inoculum from a stock culture older than one week was prepared, this organism showed a lag time of approximately 40 hours, which might be responsible for the irregularities. It is possible that irregularities are also due to the basal medium.

The medium of ROBERTS AND SNELL[8] gives a more linear type of curve and occasionally better results than the SNELL AND STRONG[9] medium. It is important to use fresh basal media, although the different stock solutions can be kept for some weeks.

Nicotinic acid

Particularly in blood the method of BARTON-WRIGHT[10], using *L. arabinosus*

17.5 is very convenient, since the blood is diluted 100 times. The assay of the other vitamins is performed with a blood dilution of 1 to 10 for the highest level.

Pantothenic acid

Using the BARTON-WRIGHT medium[11] and *L. arabinosus* 17.5 as the test organism we often find high and sometimes low blanks. It was very striking to observe that in both cases the difference between blank and maximum titrations were the same, as were the results of the assay. No explanation can be given for this phenomenon.

In the preparation of the samples only enzyme digestion can be used with reliable results. The time of digestion is very important and varies with every sample and perhaps with every enzyme preparation. With papaïn and takadiastase we obtained the reliable results, provided of course that the time of digestion was sufficiently long. Therefore, as a control in our pantothenic acid assays, aliquots of the sample are digested for 24 and for 72 hours.

Folic acid activity

Folic acid assays with *L. caseï* and the TEPLY AND ELVEHJEM medium[12] always showed high blanks. Better results were obtained with *Str. lactis* as the test organism plus a medium which is described by these investigators in the same paper.

It is easier by far to eliminate the *Str. faecalis* factor, from the caseïn hydrolysate than the *L. caseï* factor.

Biotin

The folic acid medium of TEPLY AND ELVEHJEM[12] is used with *Str. faecalis* as test organism. Folic acid is added to this medium and biotin omitted. We had no success with the biotin medium described by SHULL[13] (*L. caseï*), since we were unable to prepare a biotin free yeast-supplement . The use of the synthetic TEPLY AND ELVEHJEM medium with spray dried vitamin free caseïn hydrolysate (Ashe laboratories) and pure vitamins, was very convenient. In addition, *Str. faecalis* R is much easier to handle than *L. caseï*.

SUMMARY

The author discusses and gives some details of technique and methods of microbiological determinations based on the use of the lactic acid bacteria.

Attention is directed to a simple apparatus for obtaining preparations of the bacterial culture by dry refrigeration and a description is given of an automatic pipette for small amounts.

In addition, it is noted that irregularities can arise in the standard curves for a certain number of amino-acid determinations and difficulties which are encountered in the determination of glutamic acid and cystine are also discussed.

Finally, the author discusses his experiences with a number of different methods which have been proposed for the determination of vitamins.

References p. 812.

RÉSUMÉ

L'auteur fait quelques remarques et donne quelques indications sur la technique des méthodes de détermination microbiologique d'acides aminés et de vitamines au moyen de bactéries lactiques.

Il attire l'attention sur un appareil simple permettant d'obtenir des préparations de la culture bactérienne par réfrigération sèche et il donne une description d'une micropipette automatique.

L'auteur fait en outre observer que des irrégularités peuvent se produire dans les courbes d'étalonnage pour un certain nombre de déterminations d'acides aminés et il traite à part les difficultés que l'on rencontre dans le dosage de l'acide glutamique et de la cystine.

L'auteur communique également les expériences qu'il a faites en appliquant diverses méthodes en vue de la détermination des vitamines.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser macht einige Bemerkungen und gibt einige Anweisungen über die Technik bei der Anwendung der mikrobiologischen Bestimmungsmethoden unter Benutzung von Milchsäurebakterien.

Er macht auf einen einfachen Apparat aufmerksam, der es ermöglicht, Präparate der Bakterienkultur durch Gefriertrocknung zu erhalten, und gibt eine Beschreibung einer automatischen Pipette für kleine Mengen.

Der Verfasser weist ferner darauf hin, dass bei den Standardisierungskurven für eine gewisse Anzahl Aminosäurenbestimmungen Unregelmässigkeiten auftreten können, und er behandelt zum Teil die Schwierigkeiten, die man bei der Bestimmung von Glutaminsäure und Cystin antrifft.

Gleichzeitig teilt der Verfasser die Erfahrungen mit, die er bei der Anwendung verschiedener Methoden auf Vitaminbestimmungen machte.

REFERENCES

[1] J. L. Stokes, M. Gunnes, I. M. Dwyer, and M. C. Caswell, *J. Biol. Chem.*, 160 (1945) 34.
[2] M. S. Dunn *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 156 (1944) 703.
[3] E. C. Barton-Wright, *Analyst*, 71 (1946) 267.
[4] A. E. Beute, *Antonie van Leeuwenhoek*, 10 (1944–45) 71.
[5] H. Schmidt, *Bull. Health. Org. League of Nations*, 12 Extr. 9 (1945–46) 26.
[6] W. H. Riesen *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 71 (1947) 731.
[7] H. A. Harper, *Arch. Biochem.*, 15 (1947) 433.
[8] E. C. Roberts and E. E. Snell, *J. Biol. Chem.*, 163 (1946) 499.
[9] E. E. Snell and F. M. Strong, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 346.
[10] E. C. Barton-Wright, *Analyst*, 71 (1946) 397.
[11] E. C. Barton-Wright, *Analyst*, 70 (1945) 283.
[12] L. J. Teply and C. A. Elvehjem, *J. Biol. Chem.*, 157 (1945) 303.
[13] G. M. Shull and W. H. Peterson. *J. Biol. Chem.*, 151 (1943) 201.
[14] M. J. Horn and D. B. Jones, *J. Biol. Chem.*, 157 (1945) 153.

Received March 13th, 1948

A REDUCTOMETRIC AND BIOCHEMICAL SYSTEM FOR ANALYSIS OF SUGAR MIXTURES

by

F. TH. VAN VOORST

Municipal Food Control Station, Alkmaar (Netherlands)

INTRODUCTION

During the last thirty years a system of sugar determinations has developed in the Netherlands by the scientific research of A. J. KLUYVER, I. M. KOLTHOFF, C. I. KRUISHEER, N. SCHOORL, and F. TH. VAN VOORST. SCHOORL gave the application of the reagents of Fehling and Luff the form of quick volumetric methods, KOLTHOFF used sodium hypoiodite as a reagent for the oxydation of aldoses, KLUYVER gave us the pure yeasts for the differentiation of the sugars and KRUISHEER put the methods of SCHOORL and KOLTHOFF on a mathematical basis. VAN VOORST brought the system of KRUISHEER to perfection; now it is possible to determine all *mixtures of sugars* in foods.

The reagent of Luff is the best now for sugar determinations. It is very specific, tenable and suitable for volumetric determinations. It is far better than the Fehling reagent, which is reduced by saccharose to a disturbing amount.

For the sugar determinations quantities of sugars are used agreeing on 10–20 ml 0.1 N sodium thiosulphate.

Suppose we have to analyse a sugar solution containing fructose (F), glucose (G), saccharose (S), lactose (L), maltose (M), reducing dextrins (O) and non-reducing dextrins (D). It is obvious that our problem is not simple.

To explain our system we will begin to divide the problem into three possibilities.

GROUP I. Fructose, glucose, and saccharose present (F, G, S).

GROUP II. Fructose, glucose, saccharose, maltose, reducing dextrins and non-reducing dextrins present (F, G, S, M, O, D).

GROUP III. Fructose, glucose, saccharose, lactose, maltose, reducing and non-reducing dextrins present (F, G, S, L, M, O, D).

GENERAL CONSIDERATIONS

Only saccharose and non-reducing dextrins are without influence on the Luff-reagent; all other soluble carbohydrates reduce the reagent. Saccharose and the non-reducing dextrins can be hydrolysed into reducing carbohydrates. This hydrolysis is performed under the influence of hydrochloric acid as a catalyst.

We distinguish:

Weak hydrolysis: 10 minutes heating at 68–70° C in nearly 3% hydrochloric acid.

Strong hydrolysis: 1½ hours heating at 100° C (in a boiling waterbath) in nearly 3% hydrochloric acid.

Very strong hydrolysis: 1½ hours heating at 100° C in nearly 8.5 % hydrochloric acid.

We are accustomed to use the symbol R_1 for the reduction of a non-hydrolysed sugar; for the reduction after weak, strong and very strong hydrolysis we use the notations R_2, R_3 and R_4. The same notations are used for the description of sugars and so we write F_1, F_2 and F_3 for the fructose values in the original sugar, after weak and after strong hydrolysis.

By the weak hydrolysis of saccharose we get fructose and glucose according to $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

By strong hydrolysis glucose is not altered, fructose is destroyed for nearly 50%, dextrins are changed into glucose, whereas maltose is divided into two molecules of glucose. Lactose is changed too, but this is of no interest for our system.

By very strong hydrolysis the same changes are performed as by strong hydrolysis, only fructose is totally destroyed. By destruction is meant a change into products without influence on the Luff-reagent.

Let us first give a description of the changes in the sugar solutions of the three groups mentioned above.

GROUP I: F, G, AND S PRESENT

Only saccharose has no reducing effect on the Luff-reagent, so the reducing effect is $R_1 = F_1 + G_1$. After weak hydrolysis the saccharose is changed into fructose and glucose, so the reducing effect is $R_2 = F_2 + G_2$. As from 342 grams of saccharose 180 grams of fructose and 180 grams of glucose are formed (together 360 grams of invert sugar) the saccharose can be calculated from:

$$S = \frac{342}{180 + 180} I = 0.95(R_2 - R_1) \text{ or from}$$

$$S = \frac{342}{180} F = 1.9(F_2 - F_1)$$

When the solution contains exclusively saccharose, these forms are simplified to $S = 0.95\ R_2$ and $S = 0.95\ F_2$.

GROUP II. F, G, S, M, O AND D PRESENT

First method of analysis. This combination is found in foods prepared by means of cane or beet sugar, zetmeelstroop (the Dutch name for corn sirup), massé (the Dutch name for technical glucose), maltextract and maltsugarsirup.

In such mixtures the reducing factors are F, G, M and O, so $R = F_1 + G_1 + M + O$. After weak hydrolysis, the reductive power is $R_2 = F_2 + G_2 + M + O$. After very strong hydrolysis the fructose is totally destroyed; the starch derivatives (corn sirup, massé, maltextract and maltsugarsirup) are changed into glucose. So the total reductive power is $R_4 = G_1 + G_S + G_M + G_O + G_D$ (glucose originally present, glucose from saccharose, glucose from maltose, glucose from non-reducing and reducing dextrins).

As $G_1 + G_M + G_O + G_D$ is the glucose from starch derivatives, we call them G_Z (glucose from zetmeel, Dutch word for starch). So $R_4 = G_S + G_Z$.

The value of G_S is equal to $F_S = F_2$ (fructose formed from saccharose by weak hydrolysis). So $G_Z = R_4 - F_2$. As for corn sirups the value of G_Z is nearly equal to the value for the dry substance (Z), we can find the values for cane sugar and corn sirup in a mixture of these two components by the forms $S = 1.9\ F_2$ and $Z = R_4 - F_2$.

GROUP II. SECOND METHOD OF ANALYSIS

A mixture of carbohydrates containing fructose (F), glucose (G), saccharose (S), maltose (M), reducing dextrins (O) and non-reducing dextrins (D), can also be analysed by a biochemical method. For our purpose we use the yeasts *Saccharomydes cerevisiae* (ferments F, G, S and M) and *Candida pseudotropicalis* (ferments F, G and S). Another name for this yeast, formerly used, is *Torula cremoris.*

To indicate these yeasts we use the abbreviations sc and cp (formerly tc); for the reducing powers after fermentation by the above mentioned yeasts we use the symbols R_1^{sc} and R_1^{cp}. So we can write down the following relations:

$$R_1 = F + G + M + O$$

$$R_1^{sc} = O$$

$$R_1^{cp} = M + O$$

When we subject the solution fermented by *Saccharomyces cerevisiae* to strong hydrolysis, all the dextrins are changed into glucose. So we get $R_3^{sc} = G_O + G_D$.

From the relations mentioned above we calculate:

$$F + G = R_1 - R_1^{cp}$$

$$M = R_1^{cp}(m) - R_1^{sc}(m)$$

$$G_O + G_D = R_3^{sc}$$

References p. 821.

For the calculation of maltose we have to take the *maltose* values from the Luff-tables. In all other cases the *glucose* values are used.

If we have to analyse a mixture of saccharose and corn sirup, we can calculate $S = 1.9\ F_2$ and $Z = G + M + 0.9\ (G_O + G_D)$, as the hydrolysis of dextrins goes on as follows: $(C_6H_{10}O_5)x + xH_2O = xC_6H_{12}O_6$.

So dextrins $= \frac{162}{180}$ x glucose $= 0.9\ (G_O + G_D)$.

In case of mixtures of saccharose (S), invertsugar (I) and corn sirup (Z), we calculate $I = 2F_1$, $S = 1.9\ (F_2 - F_1)$ and $Z = G - F_1 + M + O + 0.9\ (G_O + G_D)$ as the value of $F + G$, calculated from the biochemical analyses, has to be diminished by the value for invertsugar $I = 2F_1$ to give the glucose present in the corn sirup.

GROUP III. F, G, S, L, M, O AND D PRESENT

Fructose; glucose, saccharose, lactose, maltose, reducing and non-reducing dextrins present (F, G, S, L, M, O and D).

The analysis of this mixture shows only slight differences with the method described under group II. We now get the relations:

$$R_1 = F + G + L + M + O$$
$$R_1^{sc} = L + O$$
$$R_1^{cp} = M + O$$

When we inoculate the sugar solution with both yeasts, we get: $R_1^{sccp} = O$, and, after strong hydrolysis, $R_3^{sccp} = G_O + G_D$.

From the relations mentioned above we calculate:

$$F + G = (R_1 + R_1^{sccp}) - (R_1^{sc} + R_1^{cp})$$
$$L = R_1^{sc}\ (l) - R_1^{sccp}\ (l)$$
$$M = R_1^{cp}\ (m) - R_1^{sccp}\ (m)$$
$$G_O + G_D = R_3^{sccp}$$

The biochemical analyses mentioned above are completed by the determination of F_1 and F_2 according to KRUISHEER.

In mixtures of lactose, saccharose, invertsugar and corn sirup we find:
$L = R_1^{sc}(l) - R_1^{sccp}(l)$, $S = 1.9\ (F_2 - F_1)$, $I = 2F_1$ and $Z = G - F_1 + M + {} + 0.9\ (G_O + G_D)$.

Some details concerning the analyses are described in the following paragraphs.

THE OPERATION OF KOLTHOFF-KRUISHEER

As mentioned above this operation is an oxydation of all aldoses by sodium hypoiodite, during which the fructose remains unaltered. The quantity of this sugar is determined by the Luff reagent.

The execution of the KOLTHOFF-KRUISHEER oxidation is performed as follows.

A quantity of sugarsolution, containing not more than 200 mg of soluble carbohydrates, is mixed in a measuring flask (50 or 100 ml) with 2.5 ml of 4 N sodium hydroxide and 8 ml of N iodine or so much more as is needed to maintain the brown colour of the solution. After 7 minutes the solution is mixed with 1.5 ml of 4 N sulphuric acid and decoloured by sodium sulphite. This reagent is first cautiously added as a solid, thereafter as a saturated solution and finally as a diluted solution, using 5 drops of one per cent starch solution as an indicator.

The decoloured solution is slightly coloured by 0.1 N iodine solution and neutralised to methylorange by 4 N sodium hydroxide. The solution is cooled, filled up to the mark and mixed.

DETERMINATION OF REDUCTIVE POWER ACCORDING TO LUFF-SCHOORL

In a 300 ml Erlenmeyer flask we mix 25 ml of LUFF reagent and 25 ml (or less) of sugarsolution. The total volume is brought up to 50 ml and some grains of pumice-stone are added.

The Erlenmeyer flask is provided with a vertical refluxcondenser and placed on a wire gauze covered with a piece of asbestos sheet having a hole as great as the bottom of the flask. The liquid is heated to boiling in about three minutes and the boiling continued for exactly 10 minutes longer.

The flask is then cooled immediately in running water, during which operation shaking must be avoided.

Twenty-five ml 2% solution of potassium iodide is added, 20 ml of 8 N sulphuric acid is run in slowly, with careful rotation of the flask. When the evolution of carbon dioxide ceases, 25 ml of 20% solution of potassium thiocyanate is added and the liberated iodine immediately titrated with 0.1 N sodium thiosulphate solution, at the end using starch solution as an indicator.

A blank titration is run with 25 ml of water instead of sugar solution. The milligrams of sugar (fructose, glucose, invertsugar, lactose or maltose) corresponding to milliliters sodiumthiosulphate are found from a table.

EXECUTION OF A BIOCHEMICAL SUGAR DETERMINATION

An Erlenmeyer flask of 200 ml is provided with some grains of pumice-stone, the sugar solution (mostly 25 ml, containing not more than 500 mg of carbohydrates) and 10 ml of 10% yeastwater is added.

The flask is closed by a stop of cottonwool and heated on a sand bath until the volume is reduced to 5 or 10 ml. By this manipulation the contents of the flask and the cottonwool stop are sterilised.

The cooled liquid is inoculated with the yeast and placed for 48 hours at 30° C. The fermentation is stopped by boiling the liquid for a moment and the cooled liquid put into a measuring flask (mostly 100 ml). Twenty-five ml are used for a sugar analysis according to LUFF, 50 ml for a strong hydrolysis.

THE MATHEMATICAL USE OF THE RESULTS OF THE ANALYSES

Already KRUISHEER got the advantage of a mathematical use of the results of his analyses with the aid of very simple forms.

This advantage can be maintained fully for the biochemical sugar determinations and extended by the use of nomographs.

In the first place we have to use the values of glucose (G), maltose (M) and dextringlucose ($G_O + G_D$) and to compute to which combination they belong. The combinations, belonging to the derivatives of starch, are corn sirup, technical glucose (massé), maltextract and maltsugarsirup.

The biochemical analyses of corn sirup, massé and maltextract gave us the following values.

	CORN SIRUP	MASSÉ	MALTEXTRACT
G	16.3–23.9 mean 21	59.2–68.8 mean 64	12.0–27.5 mean 19
M	17.7–21.6 ,, 20	4.0–11.4 ,, 7	17.7–44.0 ,, 33
$G_O + G_D$	37.9–49.9 ,, 44	9.2–17.1 ,, 12	13.9–26.3 ,, 17
O(g)	8.3–10.1 ,, 9	2.8– 5.8 ,, 4	2.2– 5.6 ,, 4

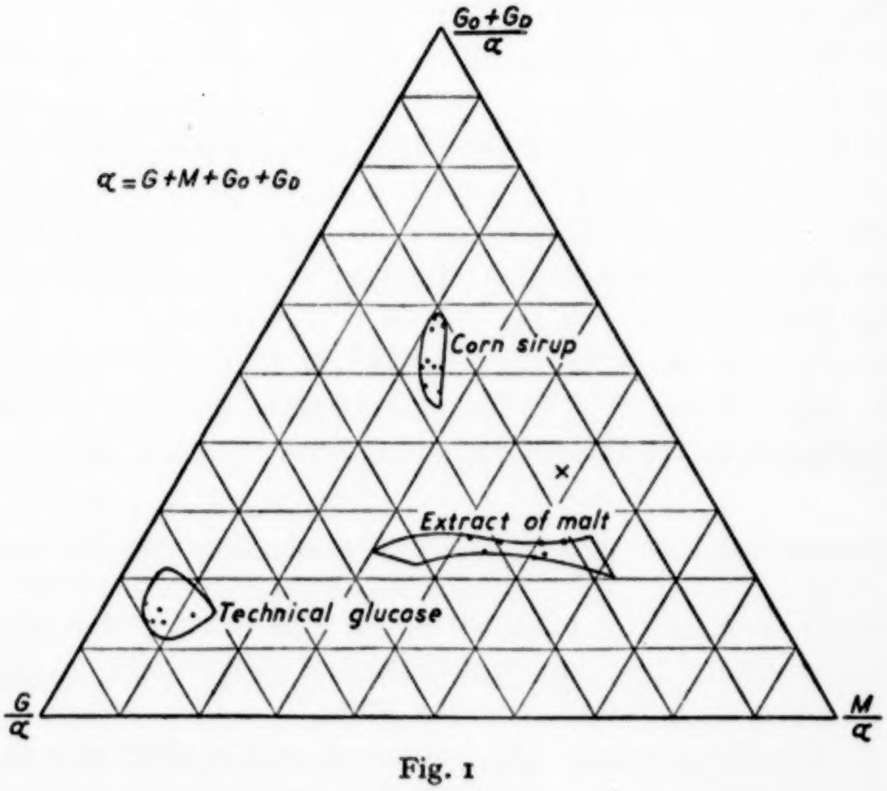


Fig. 1

We can express the components G, M and $G_O + G_D$ as parts of their sum $\alpha = G + M + G_O + G_D$ and place the quotients G/α, M/α and $G_O + G_D/\alpha$ at the angles of an equilateral triangle. In this way we get the diagram shown in Fig. 1.

References p. 821.

We can use mathematical forms too; for our purpose we used:

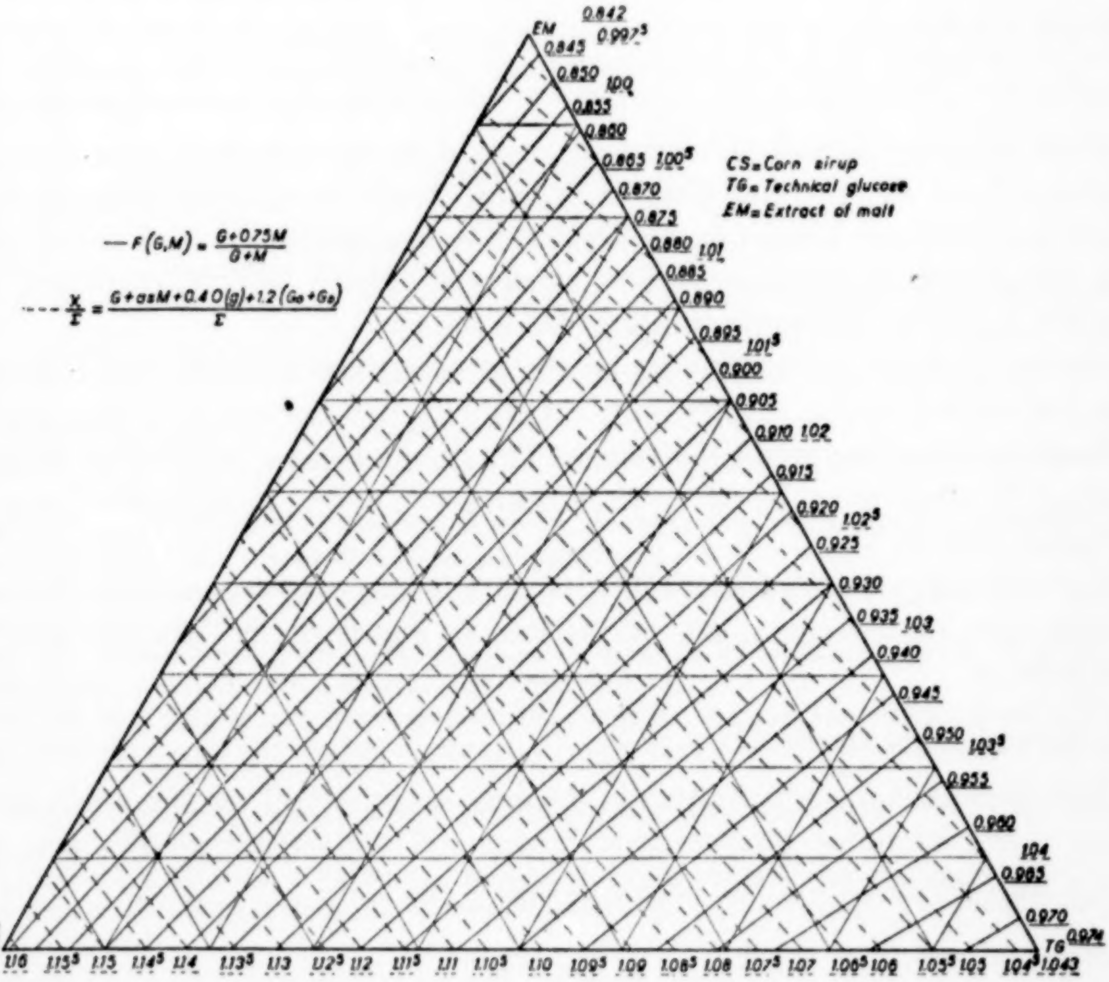
$$f(G, M) = \frac{G + 0.75\,M}{G + M}$$

$$\frac{X}{\Sigma} = \frac{G + 0.8\,M + 0.4\,O(g) + 1.2\,(G_O + G_D)}{G + M + 0.9\,(G_O + G_D)}$$

These forms reduce the "constants" of the starch derivatives between narrow limits. We find the following values:

	CORN SIRUP		MASSÉ		MALTEXTRACT	
f (G, M)	0.871–0.887	mean 0.88	0.96 –0.99	mean 0.97	0.80 –0.90	mean 0.84
$\frac{X}{\Sigma}$	1.13 –1.195	,, 1.16	1.025–1.08	,, 1.045	0.895–1.025	,, 0.98

A nomograph (Fig. 2) enables us to find the values for corn sirup (Z), massé (M) and maltextract (ME) from f (G, M) and $\frac{X}{\Sigma}$.



EM
0.842
0.997⁵
0.845
0.850
100
0.855
0.860
0.865
100⁵
0.870
0.875
0.880
101
0.885
0.890
0.895
101⁵
0.900
0.905
0.910
102
0.915
0.920
102⁵
0.925
0.930
0.935
103
0.940
0.945
0.950
103⁵
0.955
0.960
104
0.965
0.970
0.974
TG
1.043
104⁵
105
105⁵
106
106⁵
107
107⁵
108
108⁵
109
109⁵
110
110⁵
111
111⁵
112
112⁵
113
113⁵
114
114⁵
115
115⁵
116
1.162
CS
0.879
CS = Corn sirup
TG = Technical glucose
EM = Extract of malt
— F(G,M) = (G+0.75M)/(G+M)
---- X/Σ = (G+0.8M+0.4O(g)+1.2(G₀+G_D))/Σ

Fig. 2

SOME HISTORICAL REMARKS

In 1914 the present Prof. Dr Ir A. J. KLUYVER (Delft) wrote his dissertation on *Biochemical sugar determinations*. He described a method to measure the quantity of sugars from the volume of carbon dioxide developed by pure yeasts.

In 1923 the present Prof. Dr I. M. KOLTHOFF (Minnesota) applied the oxidation by sodium hypoiodite for the removal of aldoses in fructose containing sugar mixtures.

In 1929 the late Prof. Dr N. SCHOORL (Utrecht) published a method for accurate volumetric determination of sugars by a modified LUFF reagent.

KRUISHEER (Alkmaar) developed the system of sugar analysis, first using the Fehling reagent, which was substituted later by the much better LUFF reagent.

VAN VOORST (Alkmaar) completed the system of KRUISHEER by combining it with the method of KLUYVER.

SOME NEW RESULTS

Some of the new results are briefly mentioned in the following paragraphs. For more detailed information the list of publications at the end of this report may be a guide.

Compounds of fructose

When KRUISHEER had developed his method for the determination of saccharose from 1.9 F_2, it was obvious that his interest would be directed towards all compounds of fructose. These can be divided into two groups:

1. easily hydrolisable compounds: saccharose, inulin, and trifructosan;
2. not easily hydrolisable compounds: levulosin.

For the analysis of the first group the methods above mentioned can be used. For the second group KRUISHEER introduced the symbol F_2^{3h}, the percentage of fructose after long weak hydrolysis. The determination of F_2^{3h} is carried on by heating for three hours at 68–70° C in nearly 3 % hydrochloric acid. The levulosin is found from F_2^{3h}–$F_2^{10'}$.

For the analysis of artificial honey, burnt cichoryproducts and for the research of the caramelisationproducts of saccharose KRUISHEER's method offered new possibilities.

The derivatives of starch

The biochemical sugaranalysis is the only safe method for the analysis of corn sirup, massé (technical glucose), maltextract and maltsugarsirup. The same method is apt for the analysis of the sugars in beer.

Honey and artificial honey

KRUISHEER gave a method for the determination of levulosin in artificial honey.

Later on VAN VOORST proved the presence of maltose in honey and the absence in invertsugarhoney.

Maltextract

On keeping maltextracts the composition changes. These changes were investigated by MALTHA AND VAN VOORST. A reversion to higher carbohydrates proved to occur.

SUMMARY

A method for sugaranalysis was developed, which enables us to determine all sugars in foods by reductometric and biochemical methods. The results of these analyses were worked up by mathematical methods.

RÉSUMÉ

Une méthode pour l'analyse du sucre permettant de déterminer tous les sucres dans les produits alimentaires par des méthodes réductométriques et biochimiques a été élaborée. Les résultats de ces analyses ont été complétés par des méthodes mathématiques.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode für Zuckeranalyse, welche uns ermöglicht alle Zuckerarten in Nahrungsmitteln reduktometrisch und biochemisch zu bestimmen, wurde ausgearbeitet. Die Resultate dieser Analysen wurden durch mathematische Methoden ergänzt.

REFERENCES

G. LUFF, *Z. ges. Brauw.*, 21 (1898) 392, 410.
A. J. KLUYVER, *Dissertation*, Delft (1924).
I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, 60 (1923) 401; *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.*, 45 (1923) 141.
N. SCHOORL, *Chem. Weekblad*, 26 (1929) 130.

Survey of publications by C. I. KRUISHEER.
De bepaling van saccharose en invertsuiker en van zetmeelstroop in stroop, *Chem. Weekblad*, 23 (1926) 226, 430.
De reductie volgens STANLEY-BENEDICT-SCHOORL, toegepast op saccharose- en zetmeelstroophoudende mengsels, *Chem. Weekblad*, 25 (1928) 166.
Onderzoek van honing en honingkoek, *Chem. Weekblad*, 26 (1929) 56, 342; *Z. Untersuch. Lebensm.*, 58 (1929) 282.
Bepaling van zetmeelstroop en massé naast saccharose en invertsuiker, *Chem. Weekblad*, 26 (1929) 254; *Z. Untersuch. Lebensm.*, 58 (1929) 261.
Het aantonen van kunstmatige invertsuiker door middel van de laevolusinemethode, *Chem. Weekblad*, 29 (1932) 38; *Rec. trav. chim.*, 49 (1930) 841; *Z. Untersuch. Lebensm.*, 63 (1932) 413.
De bepaling van trifructoseanhydride ter bepaling van het roggemeelgehalte in meelproducten, *Rec. trav. chim.*, 50 (1931) 153.
De bepaling van inuline en laevulosine, toegepast op de analyse van koffiesurrogaten en op het vraagstuk der caramelisatie, *Chem. Weekblad*, 30 (1933) 154; *Z. Untersuch. Lebensm.*, 65 (1933) 275.
De bepaling van oxymethylfurfurol en laevolusine in portwijn en andere zoete wijnen, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 69 (1935) 570.

Survey of publications by F. Th. Van Voorst.

Biochemische suikerbepalingen. I. *Chem. Weekblad*, 35 (1938) 338.
II. Nogmaals zetmeelstroop en massé, *ibid.*, 35 (1938) 677.
III. Zetmeelstroop, massé en moutextract, *ibid.*, 36 (1939) 253.
IV. *Ibid.*, 36 (1939) 699.
V. Chocoladepastei, *ibid.*, 36 (1939) 715.
VI. Dextrine, *ibid.*, 37 (1940) 180.
VII. Diverse producten, *ibid.*, 37 (1940) 222.
VIII. Bier, *ibid.*, 37 (1940) 506.
IX. Berekeningen, *ibid.*, 38 (1941) 191, 198.
X. Berekeningen II, *ibid.*, 38 (1941) 307.
XI. Broodcrèmes, *ibid.*, 38 (1941) 522.
XII. Honing, *ibid.*, 38 (1941) 538.
XIII. Rietsuikerstroop en huishoudstroop, *ibid.*, 39 (1942) 646.
XIV. Invertsuikerkunsthoning, *ibid.*, 39 (1942) 646.
XV. Kunsthoningen, *ibid.*, 40 (1943) 92.
XVI. Veranderingen in moutextract bij bewaren, *ibid.*, 40 (1943) 127.
(in collaboration with P. R. A. Maltha)

Received March 27th, 1948

SOME INVESTIGATIONS ABOUT THE MICRODETERMINATION OF LEAD IN PLANT MATERIAL

by

J. TH. L. B. RAMEAU
Agricultural Experiment Station and Institute for Soil Research T.N.O., Groningen (Netherlands)

J. F. REITH
Pharmaceutical Laboratory of the University, Utrecht (Netherlands)

W. B. DEYS
Central Institute for Agricultural Research, Wageningen (Netherlands)

The need of a method for determining minute quantities of lead, arose from a study about the valuation of some copper materials as a means for fighting the so-called "reclamation disease" (copper deficiency of the crop).

Reclamation disease presents itself on certain soils as a result of a disturbed copper-condition. As a rule copper sulphate is added to the soil as a means of fighting this deficiency. During the German occupation of the Netherlands, the farmers had to use a substitute, sold as "copper slag flour" and imported from Belgium. It consisted of finely ground slags, produced by copper furnaces. When using this copper fertiliser, attention has to be paid to the amount of lead, taken up by the crops, as the product contained 1 % of copper next to 1 % of lead.

Under normal manuring conditions, seeds, tubers and roots take up minute quantities of lead; grass and leaves show a much higher lead content. Some data are given in Table I.

TABLE I

LEAD IN NORMAL CROPS (mg PER kg OF DRY MATTER)

	leaves/straw	grains/tubers/roots
Young grass . .	6.5 (2.7–9.9)	—
Hay	3.7 (2.5–5.1)	—
Cereals	2.2 (0.5–3.9)	0.2 (< 0.2–0.5)
Potatoes . . .	—	0.5 (0.4–0.7)
Beets	4.1 (3.3–4.8)	0.3
Peas	2.0	—
Turnips	5.3	0.9

Indications of a rise in lead content of young grass manured with copper-slag

References p. 829.

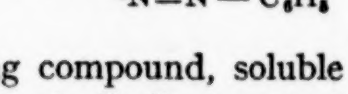
flour were observed. In view of the health of cattle lead determinations in different crops were necessary. The required investigations on the lead determination were carried out by the above-mentioned members of the "Minor-Elements-Committee T.N.O.", erected in 1944 by the Central National Council for Applied Scientific Research in the Netherlands (T.N.O.).

The dithizone methods are to be preferred as regards accuracy, susceptibility and rapidity. Dithizone (diphenylthiocarbazone) produces in weak alkaline solutions a red colored complex compound with lead. This complex is insoluble in water but very soluble in chloroform and carbon tetrachloride. Dithizone is not a specific reagent for lead, because it is reacting with quite a group of metals. However, in ammoniacal solution containing cyanide, the metals reacting with dithizone are only $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$ and $Tl^{\cdot}$. Copper and zinc remain in the aqueous layer as cyanides. For sufficiently forming a complex with cyanide 1 mg Zn requires 80 mg KCN, and 1 mg Cu 10 mg KCN in 50 ml solution. $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$ and $Tl^{\cdot}$ are coextracted with lead dithizonate from cyanide solutions and interfere with the determination of lead. Bismuth, if present, may be separated by extracting with dithizone at p_H of about 4[1]. Tin is only reacting in the bivalent form; it does not interfere therefore when the solutions are prepared by the acid digestion method. Only when tin is present in more than minute quantities, metastannic acid may be formed and will cause loss of lead by occlusion[2]. In the acid digestion Tl is oxidised to $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, which ion does not react with dithizone. However, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ may be reduced by cyanide as well as by dithizone to $Tl^{\cdot}$, so that the interference is not taken away[1]. We may assume bismuth, tin and thallium to be present in neglecting quantities in most samples of vegetable origin.

Lead is completely extracted from a slightly alkaline solution by dithizone in carbon tetrachloride. The optimal p_H is 8–10[3]. It is found that p_H about 9.5 is to be preferred. In alkaline solutions the formation of precipitates of phosphates of calcium, iron etc., which as a rule are present in biological materials, interferes.

To prevent their precipitation, citrate is added with which the interfering cations form soluble complexes. The Ca-ion requires its fivefold quantity of citrate and 1 mg ferric iron requires 30 mg of ammonium citrate in 50 ml solution.

Dithizone is oxidized even by mild oxidising agents to diphenylthiocarbodiazone[4],



$$S = C\begin{cases} N{=}N - C_6H_5 \\ N{=}N - C_6H_5 \end{cases}$$

a yellow, non-complex-forming compound, soluble in carbon tetrachloride and chloroform, insoluble in acid and alkaline aqueous solutions. The oxidation of dithizone by ferric iron and other oxidising substances can be prevented by hydroxylamine hydrochloride[5]. It is not imaginary, that the hydroxylamine hydrochloride might reduce stannic tin partly to interfering stannous tin. However, it is shown, that hydroxylamine does not affect the results[6].

The analytical methods based on the use of dithizone may be distinguished as

References p. 829.

titrimetric and colorimetric, the latter in one color and di-color (mixed color) methods.

The titration requires more time than the colorimetric methods and is therefore not suitable for serial analysis. In our hands the mixed color method was not satisfactory, because the slope of our calibration curve was small. A small deviation in the extinction causes therefore a great error in the quantity of lead measured.

The method finally adopted is a modification of the mono-color method described by Winter *et al.*[7] and by Fischer and Leopoldi[8], that proved to be very satisfactory in routine work.

The method is rapid and is accurate to approximately 1 γ. For the determination of lead in plant material (crops, grass, hay) a greater accuracy is not required, as the samples are always more or less contaminated with soil. The mono-color method has the disadvantage, that the excess of dithizone must be removed from the organic solvent by shaking with a slightly alkaline solution; in this procedure part of the lead dithizonate may also be extracted. Clifford and Wichmann[9] have given some data about the losses when carbon tetrachloride is used as organic solvent. By using chloroform as a solvent, less lead dithizonate is lost, but the excess of dithizone can hardly be extracted. Therefore we chose carbon tetrachloride as the organic solvent. To remove the excess of dithizone a very diluted cyanide solution[8] is used instead of an ammonical solution.

In this process small losses are unavoidable.

If 25 ml solution of lead dithizonate in carbon tetrachloride is shaken with two portions of 10 ml potassium cyanide solution 0.05 %, the lead dithizonate dissociates, the aqueous layer turns yellow by dithizonate and the extinction of the carbon tetrachloride layer diminishes with 9 %. The same loss of lead dithizonate occurs when these washings are performed by a buffer solution of $p_H = 10$, containing borax, NaOH and potassiumcyanide (0.05 %).

TABLE II

LEAD REMOVED BY ADDITIONAL EXTRACTIONS WITH POTASSIUM CYANIDE-SOLUTION 0.05 % $pH = 9.5$

Lead present	Lead Found			
	washing until practically colorless	after first additional washing	after second additional washing	after third additional washing
10	10.4	10.4	10.3	10.3
20	20.1	20.2	20.1	18.3
25	24.8	24.9	24.3	23.3
50	50.2	49.9	49.3	49.0

However in the course of the lead determination the conditions are more favorable, as long as the dissociation of lead dithizonate is prevented by the excess of dithizone used. If in the extraction of lead one adds dithizone solution until the

References p. 829.

carbon tetrachloride layer has turned bluish green, 25–50 % excess of dithizone is present. This excess is sufficiently washed out by different methods:

a. washing with 1/5 volume potassium cyanide 0.05 % until the aqueous layer is practically colourless (two or three times). The data in Table II show that even an additional washing causes no appreciable loss, a second and especially a third additional washing however must be avoided.

b. One washing with buffer solution $p_H = 10$, containing borax, NaOH and potassium cyanide (0.05 %). We made six experiments with the same quantity of lead (10 γ) soluted as lead dithizonate in carbon tetrachloride, but accompanied by different excesses of dithizone. The effect of the washing can be compared by determining the extinction ε of 1 γ of lead pro 1 ml carbon tetrachloride. We found:

TABLE III

Excess dithizone	Volume buffer solution	ε	Relative error %
25 %	equal	0.313	—
75 %	,,	0.315	— 0.6
125 %	,,	0.329	— 5.1
50 %	1/2	0.316	— 1.0
100 %	,,	0.320	— 2.2
200 %	,,	0.348	— 11.2

As an excess of 125 % or more of dithizone easily can be avoided, one washing with a half volume of the indicated buffer solution is suitable.

It is necessary to purify the dithizone solution to avoid disturbances caused by oxidation products of dithizone. The purification of dithizone is easily performed by shaking the carbon tetrachloride solution of dithizone with dilute ammonia. The impurities of the dithizone remain in the carbon tetrachloride layer. The ammoniacal dithizone solution is then ready for use.

The plant material is digested by oxydation with nitric and sulphuric acids. The blank is low if not more than 1.5 ml sulphuric acid and good quality nitric acid are used.

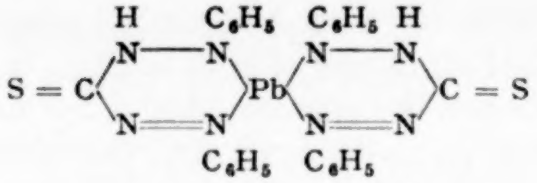
Dry ashing has the disadvantage that even when performed at low temperature loss of lead by volatilisation and retention of lead by the surface of the crucible may occur.

Further explanations on the determination of lead are given by SANDELL[2] and by CHARLOT AND BÉZIER[10].

PROCEDURE

1. *Principle*

The Pb-ions forms with dithizone in slightly alkaline solution a red-colored internal complex of the formule:



The excess of dithizone is removed by dilute potassium cyanide solution. The extinction of the lead dithizonate solution is measured.

2. *Reagents*

H_2SO_4 96% high grade. Water, HNO_3 65%, NH_4OH and CCl_4 are purified by distillation.

Concentrated dithizone solution: dissolve 50 mg dithizone in 50 ml of carbon tetrachloride.

Dilute dithizone solution: shake in a separatory funnel 4 ml of the concentrated dithizone solution, add 10 ml of CCl_4, 100 ml of water and 10 drops of NH_4OH 10%. The CCl_4-layer, containing the impurities, is drawn off. Extract the ammoniacal dithizone solution twice with another 5 ml CCl_4. The CCl_4-layer must be slightly green. The ammoniacal solution is stable for at least one day.

KCN 10%: Add 1 ml of a 50% $CaCl_2$ solution to 100 ml of KCN 10% solution. Keep overnight and filter off (removing lead and carbonates).

KCN 0.05%: dilute KCN 10% with water 1 + 199 immediately before use.

Ammoniumcitrate 20%: prepared from citric acid by making alkaline (on litmus paper) with NH_4OH. Shake with excess of dilute dithizone solution during about 15 minutes, wash with successive 5 ml portions of CCl_4 till the CCl_4layer remains colorless.

Hydroxylamine – HCl 5%: Add to a solution of hydroxylamine – HCl 10% in a separatory funnel NH_4OH 25% until the solution reacts alkaline on litmus paper and shake with 5 ml of dilute dithizone solution. Shake with CCl_4 until the CCl_4 layer is only slightly green. Add to the aqueous layer as much HCl 4 N as corresponds with the quantity of HN_4OH added before and remove with CCl_4, if necessary, the dithizone still present.

Thymol blue indicator: 1% alcoholic solution.

Glassware: All glassware is washed thoroughly before use with warm dilute HNO_3 and water.

3. *Sample*

Take as much material as corresponds with 1–5 g of dry matter, by preference as much as containing 5–50 γ Pb. Because the material is often inhomogeneous, less than 1 g should not be taken. If the lead content is high, the digest is diluted and an aliquot part of the dilution is taken for analysis.

4. *Procedure*

4a. *Digestion*

Put sample to a short flask of 250 ml and moisten the material if it is dried with three times its quantity of water. Add 5 ml of concentrated H_2SO_4 and 5 ml of HNO_3 65 % (or 10 ml of a mixture of both acids 1 : 1 held in stock) and heat gently till the material begins to carbonise. Add a few drops of HNO_3 65 % and continue the digestion slowly at a low heat, until the solution turns black. Repeat oxidation with HNO_3 until the solution becomes colorless or only slightly yellow. To remove the nitroxylsulphuric acid, transfer the digest with the double volume of water to a 50 ml beaker and reduce the volume as far as possible by evaporation on a steam bath.

4*b*. *Photometric determination*

Transfer the solution to a 100 ml separatory funnel. Add 10 ml of ammonium citrate 20 % (for 1–5 g of dry matter 5–15 ml of citrate solution is required) and 5 ml of hydroxylamine - HCl. Adjust the p_H to 8.5–9.0 (greenish color of thymol blue indicator). To the cooled solution 1 ml of KCN 10 % and 5 ml of carbon tetrachloride are added ($p_H = 9.5$). After addition of 2 ml of the dilute ammoniacal dithizone solution, the mixture is shaken vigorously. If the carbon tetrachloride-layer shows a red color, this layer is first drawn off into a 25 ml volumetric flask. After that another 1 ml of dithizone solution is added and the mixture is shaken again. As soon as the carbon tetrachloride layer shows a mixed color, this layer is also drawn off into the 25 ml volumetric flask. Extract the sample solution with another portion of carbon tetrachloride, add this portion to the first, and extract a third time if necessary. The last extract should show a green color. Fill the volumetric flask up to 25 ml with carbon tetrachloride. Transfer the carbon tetrachloride solution to a 100 ml separatory funnel and shake with 5 ml potassium cyanide solution 0.05 %. Draw off the carbon tetrachloride layer. Repeat shaking with another 5 ml of potassium cyanide solution (mostly three or four times) untill the aqueous phase is practically colorless. To avoid evaporation and to gain time it is also practical to fill up the carbon tetrachloride in a 25 ml separatory funnel and to wash with the alkaline solution. The aqueous layer is then sucked off by a water jet air pump. The red carbon tetrachloride-layer is filtered and its extinction determined with a photometer. When a Pulfrich photometer is used, filter S 50 is chosen. The extinction ε of 1 γ Pb in the form of lead dithizonate in 1 ml of carbon tetrachloride in a 1 cm cell was 0.250 in our Pulfrich photometer. Determine the lead content of the reagents used by a blank determination. Determine ε by treating a known quantity of lead (for instance 10 γ) according to the method described.

5. *Calculation*

If E = extinction observed,
d = diameter cell,
ε = extinction of 1 γ Pb as lead dithizonate in 1 ml of carbon tetrachloride in a 1 cm cell in the same photometer,

b = lead content of the reagents (blank),
p = grams of material treated. Then the material contains:

$$\left(\frac{25\,E}{\varepsilon \cdot d} - b\right)\frac{1}{p}\ \text{mg Pb per kg}$$

The result is given in mg Pb per kg of dry plant material.

SUMMARY

The photometric determination of traces of lead in plant material by means of dithizone is discussed and described in detail. The method is rapid and suitable for serial analysis.

RÉSUMÉ

La détermination photométrique de traces de plomb dans la matière végétale au moyen de dithizone est discutée et décrite en détail. La méthode est rapide et applicable dans le travail de routine.

ZUSAMMENFASSUNG

Die photometrische Bestimmung von Bleispuren in pflanzlichen Stoffen mit Hilfe von Dithizon wird besprochen und ausführlich beschrieben. Die Methode erfordert wenig Zeit und ist anwendbar für Routinearbeit.

REFERENCES

[1] J. F. Reith and C. P. Van Dijk, *Chem. Weekblad*, 36 (1939) 341, 343.
[2] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of traces of metals*, New York 1944, page 300.
[3] H. Mueller, *Z. anal. Chem.*, 113 (1938) 164.
[4] H. Fischer, *Angew. Chem.*, 50 (1937) 919.
[5] B. Behrens and H. Taeger, *Z. ges. exp. Med.*, 96 (1935) 282.
[6] K. Bambach, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 401.
[7] O. B. Winter, H. M. Robinson, F. W. Lamb, and P. J. Miller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935) 265.
[8] H. Fischer and G. Leopoldi, *Z. anal. Chem.*, 119 (1940) 164.
[9] P. A. Clifford and H. J. Wichmann, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 19 (1936) 140.
[10] G. Charlot and D. Bézier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative (minérale)*, Paris 1945.

Received March 27th, 1948

DISCUSSION

Dr K. W. Gerritsma (Utrecht):

1. Under 4b, photometric determination, you say the red CCL_4 layer is filtered. That is not so easy, before you have to wash out the filter paper with D_2 and after that with CCl_4, otherwise you can get disturbances.

On the other hand, you take the chance of evaporating CCl_4. It seems better to me to stand the separating funnel during half an hour in the dark.

2. Why are the extinction coefficients in column 4 in the table otherwise as that under 4b (= 0.250)? Is any more D_2 present after the first washing? My experiences on this point give me this impression.

3. To remove nitrosylsulphonic acid it is much better to use 1 ml 30% H_2O_2 to heat until fuming of the sulphuric acid, after that one time 1 ml H_2O and also heating to fuming, to be sure you are removed all H_2O_2. This is much shorter than evaporating the water on the steam-bath.

Replies by Dr J. Th. L. B. Rameau:

1. We never found any difference when determining the extinction of the red carbon tetrachloride-layer before and after filtering. Often it is necessary to filter the solution to remove an inconvenient turbidity which does not clear up after half an hour standing in the dark.

2. For determining the extinction of the lead dithizonate we chose the filter S 50 and found: = 0.250.

We omitted to communicate that the figures in Table III are obtained with filter S 53 and then a higher value for is measured.

3. To remove the nitrosylsulphuric acid we prefer evaporating the dilute digest on a steam-bath. When using H_2O there may be the objection that rests of that oxidising medium remain in the solution. Afterwards difficulties due to oxidation products of dithizone may occur.

METHODS FOR THE DETERMINATION OF SOME TRACE-ELEMENTS IN BIOLOGICAL MATERIAL

by

P. L. HOOGLAND

Banting Institute, Toronto (Canada)[*]

In the course of some investigations into the significance of trace elements for the development of dental-caries made by the author[1] methods for the detection and determination of several of these elements in biological material were needed. In this paper these methods will be described briefly and where necessary some details will be given. The description will be divided into two sections, a qualitative and a quantitative one.

A. QUALITATIVE ANALYSIS

For the detection of a large number of trace-elements simultaneously a spectrographical method was thought to be very useful for many reasons:

1. It is not necessary to use many reagents for the preparation of the sample, hence contamination by one or more of the elements sought for, is avoided.
2. Relatively small amounts of a sample are needed for a complete analysis.
3. The method is reliable, quick and cheap.

Therefore a spectrographical method has been used throughout the work. Our procedure consisted of three different parts: 1. Preparation of the sample. 2. Taking the spectra. 3. Analysis of the spectra obtained, which will be dealt with separately.

1. *Preparation of the sample*

Because the concentrations of several trace-elements in fresh biological materials often are so low that even with the most sensitive spectrochemical technique it could be impossible to detect them, it was thought necessary to prepare a sample in such a way that higher concentrations of the elements were obtained. The method used for doing so was ashing in an electric furnace at 500° C during 12 hours. This temperature was chosen rather arbitrarily because at higher temperatures many salts of trace-elements are volatile and as at lower temperatures ashing often is incomplete even after several days. With some samples it was found that ashing was incomplete also after 12 hours at 500°, some carbon was left then after the treatment; this amount was always so small however that it could not be considered as interfering with the analysis.

---

[*] This work was carried out in the Nederlandsch Instituut voor Volksvoeding at Amsterdam (Netherlands), director Professor Dr B. C. P. Jansen.

References p. 837.

Porcelain crucibles were always used as the containers of the sample, and so far no evidence has been produced that during the treatment trace-elements from the crucibles were introduced into the sample.

A consequence of this method of ashing was that neither arsenic nor mercury could be detected because As_2O_3 and HgO are appreciably volatile at even lower temperatures and hence were removed from the sample upon treatment.

2. *Taking the spectra*

In view of the very small amounts of trace-elements sometimes present in the ashes of samples of biological material the most sensitive spectrographical method known was used, *i.e.*, the cathode-layer method that has been developed by MANNKOPFF AND PETERS[2], and which was used by STROCK[3]. This method uses the accumulation of metal-ions which occurs in a D.C.-arc in an area close around the cathode and is therefore much more sensitive (for some metals 10 times)than all other methods, using the light emitted by the middle portion of such an arc.

The apparatus used was the Hilger-Large Autocollimating Quartz Spectrograph, E 492* and the method of illuminating the slit was exactly that described by STROCK. The electrodes used were made of carbon that had been purified by means of resistance heating according to a procedure described by the author[4]. The only interfering elements present in these electrodes were iron, boron and incidentally titanium. The size and shape of the electrodes (in a bore of which the samples were placed) again were exactly those described by STROCK.

3. *Analysis of the spectra obtained*

An image of the spectra was projected on spectrum-charts that were showing the positions of analysis-lines of 44 elements opposite an iron spectrum as a precision wavelength-scale. The enlargement of the projection was chosen so as to make iron-lines (that were always present in the samples) cover the corresponding lines on the charts (enlargement approx. 10 times) and all through the spectra it was sought for analysis-lines of trace-elements being present. The presence of an element in the sample was thought to be proved when two or more faint lines or one or more heavy lines were found. In all dubious cases the wavelengths of unknown lines were determined by means of measurements with a measuring microscope and the elements emitting light of these wavelengths were found in BRODE's[5] or in KAYSER's[6] tables.

---

* The author wishes to express his gratitude to Prof. Dr A. H. W. ATEN, Director of the Laboratory of Analytical Chemistry of the University of Amsterdam, for having allowed to make use of the spectrochemical department of his laboratory.

References p. 837.

B. QUANTITATIVE ANALYSIS

Methods for the determination of several of the elements found according to the procedure described were needed in our investigations. The elements of interest to us were aluminium, copper, iron, manganese, molybdenum and zinc, and further arsenic, boron and fluorine. The methods that were used for determinations of the amounts of these elements present in biological material were partly taken from the literature, partly some known procedures were more or less modified in order to obtain a method that suited the purpose of our work, and finally some new methods have been developed. A description of the procedures arrived at will be given, and if thought of interest to the reader some details will be presented here.

1. *Aluminium*

Because no specific reactions for aluminium were known and as it was to be expected that the removal of interfering substances from the samples (which would have made possible the use of a microchemical method) would be too difficult, it was decided to use a spectrochemical method. In principle the procedure was as follows: The sample is ashed in a quartz crucible and the remaining ash is dissolved in a little acid, this solution is made up to a certain volume, and a definite amount of it is placed on a carrying carbon-electrode, then the spectrum is taken. The densities of an Al-line and of that of an internal standard which has been added to the solution are determined. With solutions of known Al-concentrations a standard curve is established, with the help of which unknown Al-concentrations can be found. The first difficulty we met with was one concerning the purity of the carrying electrodes. Carbon rods prepared according to SCHMIDT[7] which were found to be very useful for quantitative analysis of solutions could not be used because they contained traces of Al. Our own electrodes[4] could not be used because of the central cavity they always show[7]. The disadvantage of this cavity could be eliminated however when they were cut into two halves along their axis; no interfering amounts of Al were present.

It was found that tin would be very useful as an internal standard, because under the conditions of the actual analysis no tin lines could be detected in any of the spectra obtained, with different biological materials, hence the concentration of tin in the solutions of the samples could be neglected and the same amount of a solution of $SnCl_2$ could be added to all solutions. The internal standard method described by SEITH AND RUTHARDT[8] was used; the source of excitation was the interrupted normalized arc, described by SCHMIDT[9]. With known amounts of aluminium in solutions containing the amounts of other salts that occur in the ashes of biological material, good standard curves were obtained. The reproducibility of the method was fairly good, the standard deviation for one analysis of a solution containing 4 micrograms of Al per ml being 4%. Ten cubic millimetres of a solution were needed for one analysis.

References p. 837.

2. *Arsenic*

Several microchemical procedures were tried for performing determinations of this element. Firstly the method of KLEINMANN AND PANGRITZ[10] was used. The sensitivity of this method, based on the measurement of the turbidity of suspensions obtained when molybdate and cocain are added to a neutral solution of arsenate, was found to be insufficient. Then some procedures were tried that are based on the well known GUTZEIT-reaction. HINSBERG AND KIESE[11] describe a procedure with which it is said to be possible to determine 0.05 micrograms of As with an accuracy of 20%. In this method AsH_3 is produced in solutions of arsenic in sulphuric acid by the addition of zinc, and the amount of arsenic is determined in a special apparatus where a coloured stain of a certain size is produced by bringing AsH_3 into contact with mercuric chloride. It was found that the zinc that was available in Holland at the time of our work always contained far too much of arsenic. Therefore we went to the procedure of KOSLOWSKY AND PENNER[12] who reduce the arsenic in the acid solution by means of electrolysis in a special apparatus. It was found that always traces of arsenic that interfere with the determination were liberated from the glass of which the apparatus had been made. Several kinds of glass were used but none proved to be suited. So we were not able to find a method for determinations of this element in biological material; it is probable however, that the Koslowsky-Penner-procedure will show to be suited when using an arsenic-free kind of glass for the construction of the apparatus (probably "Geräteglas 20, Arsen frei", Manuf. Schott u. Gen., Jena will be very useful).

3. *Boron*

Because a flame-photometer[13] was at our disposal it was tried to make use of that apparatus for measuring the intensities of the green colour of an air-acetylene flame, which colour is obtained when methyl borate is sprayed into such a flame. The methyl borate was formed from the boron present in the sample by means of a distillation procedure described by LEHR[14]. For pure solutions of boric acid the method was found to be very reliable but the amounts of sodium always present in the distillate prepared according to LEHR found to be too high to allow a reliable determination. Therefore we went to the use of the titration procedure described by LEHR, with which very good results were obtained. The reproducibility of the determination of 20 micrograms of boron was 10%. The preparation of the sample was made according to LEHR also: Dried samples were ashed in an electric furnace at 400° C in nickel disks during 12 hours; to the remaining ash a little NaOH is added and after being dried the disks are heated to 500° C for an hour. The residue is placed in a special distillation apparatus with methanol and phosphoric acid (LEHR uses sulphuric acid, but in agreement with MCHARGUE AND CALFEE[15] we found that better results were obtained upon the use of phosphoric acid). The methyl borate formed is distilled into a receiver containing

NaOH, and the boric acid present in the distillate, after the removal of methanol and CO_2 is titrated with 0.01 normal NaOH, in the presence of mannitol.

4. *Copper*

The method used for determinations of this element can be dealt with very briefly because the procedure given by McFarlane[16] was followed: The sample is ashed at 500° C overnight, and the residue is dissolved in hydrochloric acid. After this solution has been buffered with ammonia and pyrophosphate, sodium diethyldithiocarbamate is added, and the brown complex formed with copper is extracted with pentanole. The extinction of the brown solution obtained is measured in the Pulfrich Stepphotometer (filter S 45), and from the extinction found, the copper content of the sample is calculated.

5. *Fluorine*

The method given by Armstrong[17] was slightly modified and used for our determinations of this element. Armstrong's procedure is as follows: The sample is placed in a distillation flask, perchloric acid and some glass beads are added and the contents of the flask are heated to 140° C. The hydrofluosilicic acid formed is quantitatively distilled into a solution that is slightly alkaline to phenolphtalein. The distillate is concentrated by evaporation, made slightly acid, and the fluoride present is titrated with a dilute standard solution of thorium nitrate, using sodium alizarin sulphonate as the indicator. Because the treatment with perchloric acid was thought to be too dangerous, a sulphuric acid distillation procedure was preferred[18]. Because sulphates were known to interfere, the temperature of the mixture in the distillation flask was not allowed to rise above 135° C, in order to avoid distillation of sulphuric acid. Contrary to the behaviour in the perchloric acid method, chlorides present did not interfere. Because organic material present in the sample might reduce sulphuric acid (SO_2 interferes with the titration) this organic material had to be destroyed before the distillation. This was accomplished as follows: The dried sample was mixed with sodium carbonate, placed in a nickel disk and covered with a layer of sodium carbonate, the mixture was melted over a blast burner. After cooling the melt was dissolved in sulphuric acid and the solution obtained was used in the distillation procedure.

6. *Iron*

Hummel and Willard's[19] method which is based on the reaction-colour between ferrous ions and o-phenanthrolin , was used for our determinations. It may be good to mention one or two important things found during the work on this method. The solution which is obtained upon dissolving the ash of a sample in hydrochloric acid should not be filtered through an ordinary filterpaper, as losses of iron then occur, caused by the adsorption of considerable amounts of iron to the paper. Good results were obtained after filtration through sintered glass.

When large amounts of phosphates are present it is necessary to allow the reaction between the ferrous ions and the dye to reach an equilibrium. It was found that even with very large amounts of phosphates present known quantities of iron could be recovered quantitatively, when the measurements of the extinction of the coloured solutions were made after 48 hours. The reproducibility of the method was very good: the s.d. of one determination of 40 micrograms being 1%.

7. *Manganese*

The method described by WILLARD AND GREATHOUSE[20] was used. Samples are incinerated at 500° C; the residue is dissolved in a phosphoric acid-nitric acid mixture, and in this solution manganous ions are oxidised to permanganate by means of a treatment with potassium periodate. The extinction of the violet colour in the solutions obtained was measured photoelectrically on the apparatus described by VELDMAN[21]. The minimum amount of manganese needed for one determination was 3 micrograms; the precision being 10% here.

8. *Molybdenum*

A method was developed for the determination of very small quantities of this element in biological material; it has been described elsewhere[22]. The principle of the method was: samples were ashed at 500° C and the ash dissolved in hydrochloric acid. To this solution KCNS and $SnCl_2$ were added, and the complex formed—potassium molybdenum thiocyanate—was extracted from the solution by ether. The extinction of the solution obtained was measured again with Veldman's extinctiometer. Amounts of molybdenum, ranging from 0.05–10 micrograms could be determined, the precision at the lower limit being 10%.

9. *Zinc*

LUX's[23] method was thought to be very useful for determinations of this element in biological material. His procedure is as follows: Samples are ashed at 500° C. The remaining ash is dissolved in nitric acid, and calcium carbonate is added. Now some asbestos is added to the mixture and some SO_2 and hydrogen sulphide is bubbled through it. The tube in which this is carried out is centrifuged, and the solution is filtered through an asbestos filter, made in a small glass tube. The tube is dried by flaming, and in a special micro-furnace it is heated to 650° C, and by means of a current of air, the ZnS present is oxidised to ZnO. Now this ZnO is treated with hydrogen at 800° C and the Zn formed is distilled into a special glass capillary with a conical shaped point. The sizes of the cone of zinc formed are measured, and the weight of the zinc is calculated. Upon using this method it was found to be very suited, except for the last part of it: the zinc formed always contained traces of ZnO. Therefore we used LUX's method for separating the zinc from the sample but the actual determination of the amount was made by means of turbidity measurements of the suspensions that are ob-

References p. 837.

tained when the zinc formed is dissolved in hydrochloric acid and $K_4Fe(CN)_6$ is added to this solution. Very good results were obtained with 10 to 100 micrograms of zinc: the reproducibility of one determination of 20 micrograms was found to be 7%.

SUMMARY

A short description was given of methods for the qualitative and quantitative analysis of a number of trace-elements (Al, As, B, Cu, F, Fe, Mn, Mo and Zn) in small amounts of material *e.g.*, in a tooth or in some grains of food.

The qualitative analysis was made by taking the emission spectrum according to the cathode layer method. Al was measured by the spectrographic method. The other elements were determined by titration (B, F) or colorimetric methods.

RÉSUMÉ

On décrit brièvement des méthodes pour l'analyse qualitative et quantitative de plusieurs éléments en traces (Al, As, B, Cu, F, Fe, Mn, Mo et Zn) dans de petites quantités de matière, p.e., dans une dent ou dans quelques grains de matières alimentaires.

Pour l'analyse qualitative on s'est servi du spectre d'émission d'après la méthode du "cathode layer". Al a été déterminé par la méthode spectrographique et les autres éléments ou par titration (B, F) ou par des méthodes colorimétriques.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden kurz Methoden beschrieben für die qualitative und quantitative Analyse einer Anzahl von Spurenelementen (Al, As, B, Cu, F, Fe, Mn, Mo und Zn) in geringen Substanzmengen, z.B. in einem Zahn oder in einigen Körnern von Nahrungsmitteln.

Die qualitative Analyse wurde durch Aufnahme des Emissionsspektrums nach der Kathodenschicht-Methode durchgeführt. Al wurde spektrographisch bestimmt, die anderen Elemente durch Titration (B, F) oder mittels kolorimetrischer Methoden.

REFERENCES

[1] P. L. Hoogland, *Thesis*, Amsterdam 1948.
[2] R. Mannkopf and Cl. Peters, *Z. Physik*, 70 (1931) 444.
[3] L. W. Strock, *Spectrum analysis with the carbon arc cathode layer*, London 1936.
[4] P. L. Hoogland, *Rec. trav. chim.*, 65 (1946) 257.
[5] W. R. Brode, *Chemical spectroscopy*, New York 1940.
[6] J. Kayser and R. Ritschl, *Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente*, Berlin 1939.
[7] R. Schmidt, *Rec. trav. chim.*, 65 (1946) 265.
[8] W. Seith and K. Ruthardt, *Chemische Spektralanalyse*, Berlin 1944.
[9] R. Schmidt, *Thesis*, Amsterdam 1942.
[10] H. Kleinmann and F. Pangritz, *Biochem. Z.*, 185 (1927) 14.
[11] K. Hinsberg and M. Kiese, *Ibid*, 290 (1937) 39.
[12] M. R. Koslowsky and A. J. Penner, *Mikrochemie*, 19 (1935) 89.
[13] S. D. Boon, *Thesis*, Amsterdam 1945.
[14] J. J. Lehr, *Thesis*, Wageningen 1940.
[15] J. S. McHargue and R. K. Calfee, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4 (1932) 385.
[16] W. D. MacFarlane, *Biochem. J.*, 26 (1932) 1022.

[17] W. D. Armstrong, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 384.
[18] J. I. Hoffmann and G. I. F. Lundell, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 20 (1938) 607.
[19] F. C. Hummel and H. H. Willard, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 13.
[20] H. H. Willard and L. H. Greathouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 2366.
[21] H. Veldman, *Nederland. Tijdschr. Geneesk.*, 85 (1941) 3837.
[22] P. L. Hoogland and G. A. Lampe, *Arch. Néerl. physiol.*, 27 (1943) 145.
[23] H. Lux, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 226 (1936) 1.

Received April 9th, 1948

SÉPARATION ET DOSAGE DES FORMES HYDROSOLUBLES DE LA CHOLINE

par

GASTON DUCET

Institut des Recherches Agronomiques, Versailles (France)

ERNEST KAHANE ET JEANNE LÉVY[1] ont signalé la présence dans les tissus animaux de deux formes de la choline hydrosoluble: à l'état libre sous forme d'ion cholinium, et à l'état combiné, vraisemblablement sous forme d'ester glycérophosphorique de choline[2].

D'autres formes de la choline hydrosoluble combinée existent peut-être également, notamment l'ester phosphorique de la choline, signalé dans le sperme[3], mais il se pourrait qu'il s'agisse plutôt d'un *artefact*, apparu au cours des manipulations en vue de sa préparation.

En même temps qu'ils signalaient ces deux formes hydrosolubles de la choline, KAHANE ET JEANNE LÉVY en indiquaient une méthode de dosage approché à l'aide de la technique par "dilution limite" de la réaction de Florence, directement pour la choline libre, après hydrolyse acide pour la choline combinée. Depuis, DUCET ET KAHANE[4] ont établi une nouvelle méthode de dosage de la choline totale, basée sur la destruction nitrique des tissus, la défécation ferrique et la précipitation sous forme d'ennéaiodure de choline dans des conditions voisines de celles de ROMAN[5].

Le dosage de la choline libre ne peut pas être fait directement par précipitation sous forme d'ennéaiodure, dans les extraits aqueux des tissus. Ces liquides sont obtenus par défécation, au moyen du sulfate ferrique et du carbonate de calcium, des tissus préalablement broyés à froid ou à chaud en présence de sulfate ferrique qui arrête instantanément les actions diastasiques (action sur le r_H cellulaire).

Par addition du réactif iodo-ioduré, ils donnent naissance à des précipités très impurs dont la redissolution dans l'alcool est toujours incomplète.

J'ai constaté qu'une amélioration notable résulte du traitement de ces liquides par le charbon actif; les periodures auxquels ils donnent alors naissance sont complètement solubles dans l'alcool et sont titrables par l'hyposulfite avec décoloration complète. Cependant ils renferment d'autres periodures que celui de choline, car l'essai d'oxydation permanganique en milieu alcalin donne des valeurs de triméthylamine notablement supérieures aux valeurs calculées d'après l'hyposulfite consommé.

Bibliographie p. 843.

TECHNIQUE

Le liquide obtenu après défécation ferrique est porté à l'ébullition et additionné d'environ 1 g de charbon actif pulvérisé pour 200 ml. On filtre sur bûcher et lave trois fois le charbon avec 20 à 50 ml d'eau bouillante.

Dosage de la choline hydrosoluble totale

Pour obtenir un dosage satisfaisant, j'ai essayé d'appliquer l'attaque nitrique aux solutions contenant les formes hydrosolubles de la choline. Les liquides de défécation ferrique concentrés sont hydrolysés par l'acide nitrique à l'ébullition. Dans ces conditions, le réactif iodo-ioduré donne des précipités particulièrement propres, ne contenant pratiquement que de l'ennéaiodure de choline. La choline n'est pas transformée au cours de cette attaque et les formes combinées sont totalement hydrolysées avec formation de choline libre.

Technique

Pour 5 ml provenant de la concentration du produit de défécation ferrique, on ajoute 1 ml d'acide nitrique (D. 1.33 à 1.38) et on maintient une heure à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. On neutralise avec du CO_3Ca, ajoute 100 à 200 mg de charbon, porte à l'ébullition, filtre sous pression réduite et lave 3 fois le filtre à l'eau bouillante.

On concentre jusqu'à 5 ou 10 ml et précipite par 0.3 volume de réactif iodo-ioduré soit 1.5 ml pour une prise d'essai de 5 ml[4].

Cette hydrolyse à l'acide nitrique est accompagnée d'une attaque au cours de laquelle les substances parasites qui donnaient en même temps que la choline des periodures cristallisés sont détruites. La méthionine, qui est du nombre, est détruite par les faibles quantités d'acide nitreux produites, et il doit en être de même de nombreuses substances aminées.

Nous avons donc ainsi un moyen chimique de doser la choline hydrosoluble totale. Les améliorations apportées depuis sa publication à la méthode de dosage de Ducet et Kahane, permettent maintenant de doser 0.2 mg de choline à 2 % près et 0.1 mg à 4 % près.

Dosage séparé de la choline libre et de la choline hydrosoluble combinée

Deux moyens sont à notre disposition:

1. *Passage par les periodures.* La choline hydrosoluble combinée ne précipitant pas par le réactif iodo-ioduré (Kahane et Jeanne Lévy[2]), il est possible d'en séparer la choline libre par précipitation. Le periodure impur ainsi formé est séparé, l'iode est chassé au bain-marie, avec addition de quelques gouttes d'alcool. Le résidu repris est amené à 5 ml environ et soumis à une nouvelle précipitation qui donne un ennéaiodure de choline pur.

Nous avions pensé à évaluer la somme choline + impuretés à periodure cristallisé par titration à l'hyposulfite, puis à effectuer une attaque nitrique. Malheureuse-

Bibliographie p. 843.

ment l'iode est libéré par l'acide nitrique et attaque la choline comme le montrent les chiffres suivants:

50 ml solution de choline, soit 2.12 mg ion-cholinium, précipité par 1.5 ml réactif iodo-ioduré, donnent par titration 2.12 mg d'ion choline trouvé. On évapore, puis attaque à l'acide nitrique et reprécipite: trouvé 2.02 et 1.88 mg choline. Sur d'autres solutions titrant 1.60 mg on retrouve 1.46, et sur 2.02, on retrouve 1.81.

L'action combinée de I et NO_3H sur la choline est encore démontrée par les expériences suivantes;

5 ml solution choline	2.12	mg	+ 1 ml NO_3H	— retrouvé	2.10
5 „ „ „	2.12	„	+ 15 mg I	— „	1.90
2 „ „ „	0.845	„		— „	0.84
2 „ „ „	0.845	„	+ 15 „ I	— „	0.84

Cette action est donc inconstante. Il n'est pas possible d'opérer de cette manière pour doser la choline libre. Il faut d'abord chasser l'iode, puis faire ensuite l'attaque nitrique. En fait, cette attaque elle-même ne s'impose pas, et une deuxième précipitation suffit pour que le dosage soit correct.

2. *Adsorption.* Ernest Kahane et Jeanne Lévy[2] avaient signalé la possibilité d'adsorber la choline hydrosoluble combinée en solution alcoolique sur actigel. Nous avons constaté que dans des solutions aqueuses dépourvues de sels minéraux, la choline libre est complètement adsorbée sur un gel de silice, alors que la choline hydrosoluble combinée n'est pas retenue. Cela permet de faire une séparation très facile et nous avons vérifié qu'elle est quantitative.

Une solution riche en choline hydrosoluble combinée contenant 5.70 mg de choline dans 25 ml et du gel de silice ordinaire granulé de 1 mm, opaque et blanc, broyé grossièrement au mortier nous ont servi pour l'établissement de la méthode. L'opération est faite dans un tube d'Allihn coupé rempli de gel sur une hauteur de 2 cm environ (4 g environ de gel de silice). Nous avons fait passer sur le gel et à l'aide du vide des solutions contenant choline libre et choline hydrosoluble combinée, puis lavons à l'eau en recueillant le filtrat par portions successives.

La choline libre est totalement retenue et l'addition aux filtrats concentrés de réactif iodo-ioduré, ne donne lieu à aucune précipitation.

L'hydrolyse des filtrats fait apparaître de la choline:

	1 à froid choline en mg		2 à chaud choline en mg		3 à froid choline en mg	
	libre 2.12	comb. 0.455	libre 0.84	comb. 0.455	libre 2.12	comb. 0.23
première portion, 40 ml	0	0.45	0	0.45	0	0.22
deuxième portion, 20 ml	0	0	0	0	0	0
troisième portion, 20 ml	0	0	0	0	0	0

Après le passage de la totalité de la choline hydrosoluble combinée, on peut essayer d'éluer la choline libre par une solution d'un sel minéral. Pour des raisons de commodité nous avons utilisé une solution de $(NO_3)_2Ca$ obtenue en neutralisant 10 ml d'acide nitrique D. 1.38 par CO_3Ca et amenant à 200 ml. Cela représente une solution à environ 10% de $((NO_3)_2Ca$. Nous avons fait couler sur le gel de silice cette solution en séparant diverses fractions. L'opération a été faite à chaud ou à froid.

Choline initiale 2.12 mg.

30 ml à froid — 0.665 mg	30 ml à chaud — 1.23 mg
30 ml à chaud — 0.70 mg	30 ml à chaud — 0.43 mg
Total 1.365 mg	1.66 mg

Nous n'avons pas poursuivi l'élution. Il est donc difficile de récupérer totalement la choline fixée par une élution de ce genre. Peut-être l'utilisation d'autres solutions le faciliterait-elle.

APPLICATION AUX SOLUTIONS DE CHOLINE HYDROSOLUBLE DES TISSUS

Les liquides de défécation concentrés contiennent des quantités importantes de sels minéraux et si on les fait passer tels quels sur gel de silice, la choline n'est pas fixée: le filtrat précipite abondamment avec le réactif iodo-ioduré.

Pour éliminer les sels, nous avons fait une précipitation à l'alcool des liquides de défécation.

Technique

25 ml de solution sont additionnés d'un égal volume d'alcool à 95°, on agite, puis filtre sous vide. Le résidu sur le filtre est redissous dans le minimum d'eau, puis reprécipité par l'alcool et l'opération est répétée une fois. Les solutions alcooliques sont évaporées à sec, reprises par un peu d'eau, reprécipitées par l'alcool et filtrées. Le filtrat évaporé à sec est amené à un volume connu avec de l'eau distillée. Il ne contient que des quantités négligeables de sels minéraux; soumis à l'adsorption, la choline libre qu'il contient est entièrement retenue par le gel de silice, tandis que la choline hydrosoluble combinée passe en totalité et rapidement.

Choline hydrosoluble en provenance de graines de Soja germées: 9.75 mg, exprimé en ion cholinium.

Dosage de la choline hydrosoluble combinée après adsorption de la choline libre: 0.70 mg.

CONCLUSIONS

Les méthodes décrites permettent de doser les différentes fractions choliniques des substances animales et végétales. Sur le tissu entier, l'attaque nitrique permet d'obtenir la choline totale.

Bibliographie p. 843.

Les tissus broyés et déféqués par l'hydroxyde de fer naissant donnent une solution qui contient la totalité de la choline hydrosoluble que l'on peut doser par attaque nitrique sur une partie aliquote. Sur une autre prise d'essai on peut déterminer la choline libre par double précipitation des periodures et enfin sur une dernière portion purifiée à l'alcool pour éliminer les sels minéraux on sépare la choline hydrosoluble combinée par adsorption de la choline libre sur gel de silice.

Il est d'ailleurs possible d'apprécier la choline non hydrosoluble, vraisembablement lipidique; on reprend le défécat des tissus broyés, élimine l'oxyde de fer et une partie du SO_4Ca par action de l'acide chlorhydrique dilué sur filtre, et fait une attaque nitrique ou sulfurique du filtre et de son contenu. On obtient ainsi un bon bilan des différentes formes de la choline.

Exemple: 8.36 g de graines de soja Rovest 71, gonflé dans l'eau: choline totale 18.7 mg; choline hydrosoluble totale 11.35 mg; choline non hydrosoluble 7.70 mg.

RÉSUMÉ

On ne possède pas de méthode permettant de doser avec précision les différentes formes de la choline des substances biologiques, et particulièrement la choline libre et la choline hydrosoluble combinée en présence l'une de l'autre.

L'auteur définit des conditions dans lesquelles la choline libre est quantitativement adsorbée sur un gel de silice, cependant que la "choline hydrosoluble combinée" est entraînée par le liquide et peut être hydrolysée, puis dosée par la méthode de DUCET ET KAHANE.

SUMMARY

There is no method allowing the accurate estimation of the different forms of choline in biological substances and, in particular, free choline and combined water-soluble choline in the presence of each other.

The author has defined the conditions under which free choline is quantitatively adsorbed on silica gel, while the "combined water-soluble choline" is carried through by the solvent and can be hydrolysed and estimated by the method of DUCET ET KAHANE.

ZUSAMMENFASSUNG

Man besitzt keine Methode für die exakte Bestimmung der verschiedenen Formen des Cholins aus biologischem Material. Das gilt besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Cholin und wasserlöslichem gebundenem Cholin.

Der Autor gibt Bedingungen an, unter welchen das freie Cholin an einem Silicagel quantitativ absorbiert wird, während das "wasserlösliche gebundene Cholin" in Lösung bleibt und nach dem Hydrolysieren mit der Methode von DUCET UND KAHANE bestimmt werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

[1] E. KAHANE ET J. LÉVY, *Bull. soc. chim. biol.*, 19 (1937) 959–975.
[2] E. KAHANE ET J. LÉVY, *Compt. rend.*, 219 (1944) 431–433; *Bull. soc. chim. biol.*, 27 (1945) 553–563.
[3] F. LUNDQUIST, *Acta Physiol. Scand.*, 13 (1947) 322–333.
[4] G. DUCET ET E. KAHANE, *Bull. soc. chim. biol.*, 28 (1946) 794–805.
[5] W. ROMAN, *Biochem. Z.*, 219 (1930) 218.
[6] E. KAHANE, J. LÉVY ET O. LIBERT, *Bull. soc. chim. biol.*, 27 (1945) 65–72.

Reçu le 12 mars 1948

FINAL SESSION

RÉSUMÉ DES TRAVAUX ET CONFÉRENCES DU CONGRÈS D'UTRECHT

par

P. E. WENGER
Genève (Suisse)

Mesdames et Messieurs,

Je ne sais si c'est en ma qualité de rédacteur des "Analytica Chimica Acta", ou pour m'infliger un pensum, peut-être mérité, que le Comité du Congrès m'a chargé de vous faire, en 40 minutes (le temps fut précisé) un exposé résumant vos travaux et conférences.

C'est là une tâche fort ingrate et que je remplirai certainement d'une manière qui va décevoir les auteurs, ne pouvant, muni d'une micro-balance, peser exactement la valeur ou la portée de vos travaux.

Si j'ai accepté le pensum, c'est par égoïsme, pour mon édification personnelle, car soyez-en certains, l'ensemble de vos travaux, Messieurs, résume d'une façon frappante l'orientation et les préoccupations des chimistes analystes, tant au point de vue théorique que pratique. Dans ma conclusion, je me permettrai de vous donner, en quelques mots, mon point de vue personnel, mais, pour l'instant, je vais m'efforcer de vous redire ce qui fut exposé si clairement au cours de nos séances.

1. Si nous examinons les conférences et les communications faites dans le cadre de la section I, se rapportant aux méthodes générales ou à la standardisation, nous constatons tout d'abord que notre collègue de Paris, Monsieur CHARLOT a traité d'une manière très large et très générale le rôle moderne du chimiste analyste.

Il est intéressant et en même temps très réconfortant de constater que l'on comprend enfin que la chimie analytique est une science rationnelle, se basant sur des données précises. D'autre part, il est important de noter que les méthodes physico-chimiques, notamment la spectrophotométrie, peuvent rendre d'immenses services.

Je profite ici de m'excuser immédiatement de ne pas citer les noms des auteurs des communications; vous avez tous, Messieurs, assisté à ces communications, vous avez pu discuter les travaux exposés, il est donc inutile de rappeler des noms bien connus. D'autre part, je risquerais de faire une ommission qui pourrait être mal interprétée; c'est la raison pour laquelle j'ai décidé, sauf peut-être dans le cas des conférences générales, de taire les noms des auteurs.

Nous trouvons dans la même section, un travail fort intéressant: "La tâche du chimiste analyste moderne". L'auteur insiste sur le rôle de l'analyse dans un grand laboratoire de recherches, et nous montre l'importance du contrôle et des essais des matériaux, des analyses exigées par le travail de recherches, de la standardisation des méthodes analytiques et enfin des recherches théoriques et pratiques analytiques.

Si nous poursuivons notre chemin, nous constatons que deux mémoires montrent combien il serait important et combien il serait utile d'envisager une sorte de codification des méthodes analytiques, non seulement pour les domaines spéciaux, comme par exemple, l'essai des matériaux ou l'étude des alliages, mais pour l'analyse en général.

Il semble que l'on est actuellement au bon moment pour évoquer ce problème, étant donné que la normalisation des appareils et de la verrerie de laboratoire sont également à l'ordre du jour. Un comité "ad hoc" s'est formé en avril 1946.

C'est non seulement les instruments qui doivent être étudiés plus à fond, mais le problème du personnel, et l'on voit partout combien la solution est recherchée. L'auteur propose, pour cela, un plus grand nombre d'appareils automatiques dans l'analyse chimique, et donne pour preuve, l'utilité des colorimètres permettant de travailler rapidement lorsqu'une méthode est au point.

Si l'on envisage enfin le problème du côté plus général, on est obligé d'arriver aux mêmes conclusions que Mr E. C. WOOD, qui, dans une conférence très documentée, fait état du développement des méthodes statistiques en science. Il montre tout l'intérêt qu'il pourrait y avoir de développer ces méthodes en chimie analytique, bien qu'à première vue, il semble que l'on puisse s'en passer. On pourrait les utiliser avec succès, en établissant des graphiques et en estimant par exemple l'erreur moyenne au bout d'une certaine période, notamment pour le contrôle des échantillons, existant en très grand nombre. L'auteur parle encore du contrôle que les douanes exercent au point de vue des matières qui leur sont soumises.

Dans le domaine de la chimie organique, l'un des rapporteurs fait état des précisions possibles des microméthodes, des semi-microméthodes et des macrométhodes.

Je n'insisterai pas davantage, car j'estime que, là, les avis sont très partagés. Dans un domaine plus particulier, nous voyons que l'on a rappelé l'intérêt de l'appareil d'Orsat et les modifications que l'on peut y introduire. En effet, avec le nouvel appareil tel qu'il est proposé, il est possible de doser l'éthane sans augmenter beaucoup la durée de l'analyse.

Ceci m'amène à la conférence de Monsieur GOODERHAM, qui a fait un exposé très clair de l'analyse des gaz et qui propose l'utilisation de réactifs solides, permettant le transport plus aisé de l'appareil. L'analyse est très rapide, on peut lire directement le pourcentage des constituants et il n'y a pas de correction, ni de température, ni de pression, grâce aux perfectionnements apportés à l'appareil. Je rappelle que Monsieur GOODERHAM propose d'absorber l'anhydride carbonique sur la chaux sodée, l'oxygène sur l'oxyde de fer sulfuré et l'oxyde de carbone sur l'oxyde d'argent préparé spécialement.

Enfin nous voici dans le domaine très particulier des isotopes, servant d'indicateurs en chimie analytique. Il semble bien que nous sommes au début de méthodes nouvelles, cherchant à utiliser les isotopes pour déceler ou pour suivre la présence de certains corps.

Jusqu'à présent, il était possible de déceler certains éléments et même de les doser avec une précision de 5% en observant la radiation émise après traitement avec des neutrons ou autres particules radioactives (deutérons). On peut également envisager une méthode consistant à absorber des neutrons lents dans un échantillon déterminé.

Le spectromètre de masse peut servir, paraît-il, comme instrument pratique dans la chimie analytique, notamment pour le contrôle général des gaz dans les procédés continus, pour l'analyse des gaz et des vapeurs organiques, pour le contrôle de la pureté de certaines substances et la détermination des énergies d'ionisation et de dissociation.

2. Pour les méthodes électriques, nous constatons un développement très net dans 3 domaines; la polarographie, l'ampérométrie et l'électrolyse.

Il me paraît juste de signaler tout d'abord la conférence du Professeur HEYROVSKY qui aurait donné à ses auditeurs un magnifique aperçu des tendances modernes des analyses polarographiques; malheureusement, au dernier moment, notre collègue n'a pu se rendre à Utrecht. Après en avoir rappelé le principe: passage d'un courant à un certain potentiel spécifique pour chaque élément, le conférencier aborde le problème de la précision et de la sensibilité. On préconise, à l'heure actuelle, pour augmenter la précision de la méthode, d'ajouter une petite quantité de ce que l'on nomme un standard interne; par exemple, dans l'analyse du zinc, on ajoutera une quantité connue et déterminée de zinc à l'échantillon. Pour augmenter la sensibilité, on peut faire des concentrations chimiques, soit par évaporation, soit par extraction dans un solvant approprié, ou bien encore, introduire le métal dans un complexe ou dans un composé donnant des sauts d'intensité très accentués. Le Professeur LECLERC expose ensuite le point de vue du chimiste belge en face des méthodes électriques et nous montre tout l'avantage que l'industrie peut en tirer.

Toujours à propos de polarographie, il est intéressant de savoir que l'on dose maintenant les constituants du verre, tels que sodium, potassium, calcium, plomb et zinc.

Le verre est attaqué par l'acide perchlorique et l'acide fluorhydrique. Un cas assez délicat est celui du dosage des métaux alcalins qui, comme on le sait, nécessite des potentiels très élevés. Il faut alors ajouter une solution de base, jouant le rôle d'électrolyte indifférent, par exemple l'hydroxyde de tétraméthylammonium. L'analyse polarographique a pris un grand développement dans les usines métallurgiques, surtout en Belgique et Hollande, et l'on voit avec intérêt une de ses applications permettant le dosage des éléments étrangers dans une solution de base dont le constituant principal est le zinc lui-même (servant d'électrolyte indifférent).

On utilise fréquemment dans ce cas, la polarographie à enregistrement manuel que j'ai eu l'occasion de voir chez le Professeur BRECKPOT. Les ions à doser: plomb, cadmium, étain et cuivre se déchargent avant le zinc lui-même.

Cette méthode polarographique a une sensibilite très supérieure (10 fois environ) à celle des autres méthodes spectrographiques. Il s'agit généralement de contrôles de zinc déjà très pur, contenant 99.998% de zinc. Les quantités d'impuretés (0.002%) peuvent être dosées très exactement.

Dans le domaine de l'ampérométrie où l'on mesure les variations d'intensité de courant passant à travers une cuve de titration sous une force électromotrice convenable, on constate un très grand développement, notamment en Amérique. C'est ainsi qu'au cours de ce congrès, on a cité le dosage du fer bivalent par l'anion chromique ainsi que plusieurs autres exemples.

Les moyens techniques utilisés sont d'ailleurs variables; on peut se servir d'une électrode à gouttes ou d'une électrode tournante en platine. L'électrode à gouttes présente l'avantage de ne pas avoir d'oscillations aux grandes dilutions, donc une plus grande précision et une plus grande sensibilité. Enfin, on peut remplacer la batterie par une électrode de référence donnant au système la force électromotrice nécessaire.

Si nous poursuivons l'investigation des méthodes électriques, nous pouvons nous arrêter quelques instants pour rappeler l'une d'entre elles, qui vient d'être établie pour créer un potentiomètre qui maintiendra automatiquement constant le potentiel d'une électrode pendant l'électrolyse.

L'auteur propose un appareil permettant de suivre le potentiel à la cathode et de le maintenir ainsi constant, grâce à l'emploi d'une électrode de référence.

On trouve aussi une innovation dans le titrage électrométrique, par l'emploi d'un simple voltmètre à lampe, à lecture directe, alimenté par le secteur même de l'usine et du laboratoire.

Abordons finalement l'analyse de l'eau. On constate que pour ce liquide, les méthodes d'analyse physico-chimiques supplantent de plus en plus les méthodes purement chimiques. Le chimiste doit se familiariser avec ces nouvelles techniques et les appareils physiques. Les principales méthodes sont: les méthodes colorimétriques, méthodes à l'aide d'un $p_H$mètre avec emploi de l'électrode de verre et, dans certains cas particuliers, l'utilisation de la potentiométrie.

La conductibilité électrique est également d'une très grande importance en Hollande pour la mesure de la teneur en sel d'une eau de rivière. Elle permet de contrôler rapidement l'eau à son arrivée dans les centrales qui se trouvent près de la mer; on peut, grâce au contact de l'eau salée, avoir des concentrations très variables. Il existe actuellement un appareil permettant d'observer automatiquement le moment où l'eau salée vient se mélanger à l'eau douce.

3. On sait le rôle essentiel qu'a pris l'analyse spectrale dans le domaine de la chimie analytique depuis un certain nombre d'années. Aussi, était-il intéressant d'entendre la conférence de Monsieur LOEUILLE. En effet, l'auteur donne une vue d'ensemble de l'analyse spectrale en général, et plus spécialement de l'analyse spectrale optique en insistant sur les caractères généraux. Il fait ensuite la description des différentes parties essentielles des spectrographes, donnant un aperçu du générateur produisant l'étincelle, des propriétés des plaques photographiques, de l'importance de la luminosité spectrale dans l'analyse qualitative, ce qui nous amène à des considérations sur la sensibilité des différentes sources. Enfin, l'auteur montre la possibilité de doser un échantillon quelconque à partir d'étalons de teneur très différente en métal de base. C'est ensuite une contribution à l'étude de l'erreur en analyse spectrale qui achève cette excellente conférence.

Dans les communications, on voit tout d'abord l'application de la spectrographie à l'analyse de traces dans les métaux non ferreux. On peut alors, la méthode n'étant pas toujours suffisamment sensible, employer des procédés qui permettent en quelque sorte une concentration par condensation chimique puis incorporer une nouvelle base pour laquelle on dispose d'une méthode spectrale parfaitement au point. C'est ainsi que l'on peut doser des traces de nickel et de cobalt en les transformant en dithiocarbamates solubles dans le chloroforme.

On sait que le niobium et le tantale présentent d'énormes difficultés au point de vue analytique. L'un de nos collègues a décrit une méthode spectrographique permettant de doser à 1% près le niobium et le tantale, en présence de titane et de tungstène; on fait une désagrégation à l'aide d'hydrogénosulfate de potassium, puis, les oxydes séparés suivant un processus chimique sont spectrographiés sur électrode en graphite.

Toujours se rapportant aux traces, nous trouvons également une application de la spectrographie dans le dosage de l'alumine contenue dans les aciers spéciaux. On se sert des oxydes métalliques séparés dont on fait une solution et l'on ajoute un étalon interne, dans le cas particulier, le sulfate de cobalt, on peut alors, par une méthode normale, déterminer des traces d'alumine; cette dernière est appliquée aux aciéries électriques d'Ugine.

Les méthodes chimiques n'étant pas suffisamment sensibles pour doser des traces de sodium dans l'aluminium en vue de l'obtention d'un étalon, on peut préparer des échantillons type en utilisant un métal exempt de sodium. On peut alors, par simple spectrographie entre l'échantillon à doser et le métal pur, obtenir une teneur en sodium deux fois plus petite.

Par les exemples cités, on voit que les méthodes spectrographiques sont actuellement extrêmement poussées et qu'elles peuvent servir également à se rendre compte de l'hétérogénéité possible et localiser dans les métaux, par identification, des éléments basiques d'inclusion.

Cette dernière méthode nous montre que quelquefois la spectrographie elle-même n'est pas suffisamment sensible pour déterminer les traces. On cherche alors à concentrer en employant des réactifs organiques éliminant la grande masse de matière gênante. Il est possible de doser finalement par spectrographie l'élément intéressant. C'est ainsi que, maintenant, on utilise l'hydroxy-8-quinoléine, l'acide tannique et la thionalide, qui donnent des complexes avec beaucoup de cations permettant leur masquage.

Pour achever ce résumé succinct de la IIIème section, je rapporterai encore un travail où l'on passe en revue les diverses causes inhérentes aux méthodes spectrographiques, composition et forme de l'échantillon, source lumineuse, interaction entre les sources et les électrodes, mesure du spectre, développement photographique et l'appareil lui-même.

On constate, par les travaux présentés durant ce congrès que la spectrographie a passé au stade d'une science bien au point; en effet, nous assistons maintenant à l'établissement de méthodes délicates, à la critique d'instruments très perfectionnés et nous savons combien, dans ce domaine, l'Amérique est en avance; chacun connaît les spectrographes automatiques qui permettent de donner, plus ou moins exactement d'ailleurs, des résultats en quelques minutes.

En guise de conclusion, relevons la conférence sur les progrès réalisés dans l'analyse spectrographique des composés très purs; il y est fait en quelque sorte la critique des méthodes spectrographiques actuelles, qui montre que, jusqu'à présent, elles ne sont pas encore généralisées au point que l'on ne peut établir une méthode satisfaisante pour tous les types de recherches.

Après avoir relevé différents points de la spectrographie, les auteurs résument leurs idées, après plusieurs années de recherches, en disant que chaque problème analytique demande une solution individuelle et que, notamment, aujourd'hui, le problème de la pureté s'impose et qu'il exige une amélioration des méthodes spectrales appliquées au contrôle des analyses. Grâce à la collaboration des laboratoires chimiques et spectrographiques, on a certes fait des progrès dans ce sens, mais il reste encore beaucoup de besogne.

4. Nous allons passer en revue maintenant les méthodes que l'on pourrait qualifier avec les organisateurs des congrès: déterminations physiques et mesures optiques. Parmi celles-ci, il y a lieu de citer tout d'abord la chromatographie. Monsieur le Dr TREVOR WILLIAMS, dans une conférence fort documentée, nous a parlé des récents développements de la chromatographie. Je ne reprendrai pas les différents points de cette conférence, mais j'en rappellerai quelques-uns en manière de conclusion.

La chromatographie, imaginée par TSWETT, il y a 40 ans, a eu un développement variable, mais depuis la guerre, son rôle a pris une importance capitale. On peut s'en servir pour la séparation et l'identification des antibiotiques, des caroténoïdes, des vitamines, des amino-acides, des peptides, des cations et des anions, des sels complexes, des colorants et des hydrocarbures polycycliques. Plusieurs systématiques d'ailleurs existent, à savoir: la méthode consistant à séparer en se basant sur le coefficient de répartition entre plusieurs dissolvants non miscibles, le support étant soit de la silice, soit du papier (travaux de MARTIN); la méthode de TISÉLIUS qui a procuré également de grands avantages et enfin la chromatographie inorganique; l'Ecole de SCHWAB ET JOKES a permis l'identification et l'adsorption d'ions sur l'alumine par formation de complexes colorés au moyen de réactifs variés et par la localisation des ions non colorés. On a pu ainsi déterminer des traces de fer, plomb, cuivre. ERLENMEYER et ses élèves ont utilisé comme support un réactif, l'hydroxy-8-quinoléine, servant d'adsorbant et formant des complexes variés. On peut également prévoir la séparation des isotopes (Li, K et Na) à travers des colonnes très longues de zéolithe. La technique qui consiste à créer des échangeurs d'ions permet la séparation des cations et des anions. Dans ce cas, on utilise des sortes de résines formées par la combinaison de formaldéhyde et de phénol, en présence de catalyseur. Enfin, l'industrie vient de créer une nouvelle possibilité en fabriquant des cylindres adsorbants rotatifs à grande vitesse; le fluide est envoyé sur l'adsorbant par force centrifuge. Toutes ces nouvelles techniques permettent de prévoir un dévelopement assez étendu de la chromatographie, soit dans le domaine de la biologie chimique, soit dans l'industrie d'une façon générale.

Toujours dans ce même domaine, un mémoire nous indique que l'on peut actuellement, en appliquant une constante empirique de facteur de transport, faire des analyses de mélanges d'hydrocarbures. L'auteur parle notamment de séparation de 5 hydrocarbures sur silicagel avec des développants variés.

De nombreuses recherches se font actuellement en spectrophotométrie.

Monsieur le Professeur DUYCKAERTS, dans sa conférence, situe des méthodes par absorption dans les régions spectrales du visible, de l'ultraviolet et de l'infra rouge. En analyse qualitative minérale, on dispose à l'heure actuelle d'un grand nombre de réactions colorimétriques sensibles et sélectives. D'autre part, de nombreuses substances organiques comme les substances aromatiques à double liaisons multiples notamment, possèdent des spectres d'absorption caractéristiques d'origine électronique dans l'ultraviolet ou dans le visible. Mais c'est spécialement dans le domaine de l'infrarouge que l'absorption fournit les résultats les plus utiles pour l'analyse organique. Dans cette région spectrale, les bandes d'absorption sont d'origine vibratoire, si bien que de faibles différences de structure dans la molécule qui absorbe trouvent leur répercussion dans le spectre. C'est évidemment une technique très délicate, néanmoins, il existe sur le marché, des spectromètres enregistreurs parfaitement au point, stables, et faciles à manipuler.

Quant à l'analyse quantitative par absorption, quelles que soient les longueurs d'ondes envisagées, elle repose sur la loi de BEER-LAMBERT. On peut prévoir que nous aurons l'occasion, ces prochaines années, de constater, dans le domaine de l'analyse minérale et de l'analyse organique, de nombreuses applications utiles, notamment en ce qui concerne la résolution des problèmes de constitutions moléculaires qui sont souvent complexes et délicats.

A l'appui de ce brillant exposé, nous avons à signaler que cette même section du Congrès a entendu des communications sur la spectrophotométrie, au moyen des rayons infrarouges, permettant de reconnaître certaines structures de corps inconnus. Par exemple, toutes les molécules non associées qui renferment une bande à 2.76 microns possèdent un groupe OH. Les isomères présentent normalement des spectres d'absorption infrarouge différents. Si l'on procède à des mesures quantitatives, il faut faire des déterminations d'intensité d'absorption qui sont identiques à la colorimétrie proprement dite. Les travaux exposés nous rappellent que les déterminations dans l'ultraviolet peuvent avoir également une influence capitale.

Une nouvelle technique montre que les spectres d'absorption infrarouge sont capables de fournir des renseignements fort importants au point de vue analytique, en utilisant la méthode des poudres. On l'emploie notamment pour les minéraux lorsqu'il est impossible de trouver un cristal assez gros pour y tailler une lamelle ou lorsque l'on ne peut pas faire usage d'un solvant pauvre quant à ses bandes d'absorption, ou, enfin, lorsque, la fusion n'est pas possible. On procède donc avec la substance pulvérisée comme avec un liquide ou une lamelle. Il semble que cette méthode peut devenir très générale.

Ces méthodes spectrophotométriques, dans l'infrarouge, ont permis également le dosage de la vitamine D_2 dans les produits d'irradiation de l'ergostérol.

Mais il est bon de noter maintenant que l'on peut, avant de procéder à des mesures colorimétriques ou spectrophotométriques, faire une ou plusieurs réactions chimiques qui amènent à la mesure finale.

Ainsi, au cours de ces journées, une méthode particulière de dosage de l'oxygène a été présentée et semble d'un vif intérêt, puisqu'elle permet le dosage de cet élément en très petites quantités, dans l'eau.

On fait réagir tout d'abord, l'oxygène dissous avec l'hydroxyde de manganèse, puis on ajoute de l'iodure de potassium dans un milieu convenable pour qu'une quantité équivalente à la quantité d'oxygène dissous soit libérée. On fait ensuite la réaction de l'iode avec l'amidon et on dose au spectrophotomètre de Spekker. On étudie également la stabilité du complexe iode-amidon.

Il y a lieu de relever enfin que pour tous ces dosages spectrophotométriques ou colorimétriques, les concentrations des réactifs peuvent avoir une certaine influence.

En dehors de ces 2 domaines principaux de la section IV, je dois signaler que des auteurs ont cherché à obtenir des résultats par les spectres RAMAN, résultats qui, jusqu'à présent, semblent indiquer que la méthode d'analyse sur la mesure de la largeur photométrique est plus précise que la méthode du rapport des intensités. Elle paraît spécialement avantageuse pour un spectre possédant des raies de largeur importante et un profil étalé.

La durée d'exposition ne semble pas influencer beaucoup; par contre, la présence d'un fond continu intense détermine la précision d'une analyse.

Nous avons enfin assisté à la description d'une analyse spéciale, basée sur la diffusion thermique, pour l'analyse des huiles hydrocarbonées et sur certaines applications analytiques de la distillation fractionnée.

La conférence de Monsieur THOMPSON qui vient d'être exposée se rapporte en somme aux travaux de cette section. Il est question, comme nous venons de l'entendre, des méthodes d'analyse basées sur la mesure dans l'infrarouge et l'ultraviolet.

Je pense qu'il serait vain et superflu de résumer ce que vous venez d'entendre et qui nous a orienté d'une façon complète sur le développement actuel de ces méthodes d'analyses tant qualitatives que quantitatives, en nous montrant les types d'instruments qui s'adaptent aux problèmes les plus variés.

5. Il est intéressant de constater que les développements actuels de la chimie analytique ont eu une répercussion dans les domaines voisins de la chimie, par exemple la biologie. On pourrait d'ailleurs, se demander si, peut-être, les découvertes récentes faites en biologie et en chimie biologique n'ont pas suscité également de nouvelles méthodes analytiques pour répondre à des besoins nouveaux. Quoi qu'il en soit, il a été intéressant de passer en revue avec M. le Docteur CUTHBERTSON, les récents progrès des méthodes biologiques.

Nous ne sommes plus là dans le domaine classique de la chimie analytique, puisque l'on se base pour l'établissement de tests sur l'activité métabolique ou sur la croissance des microorganismes.

Grâce à ces applications directes de la biologie, on peut maintenant déterminer les antibiotiques, les vitamines, les amino-acides des éléments se trouvant dans les substances biologiques en très petites quantités. Certaines de ces méthodes microbiologiques sont très sensibles et spécifiques et la plupart rapides et simples, comparées avec les méthodes purement chimiques. Cependant, elles offrent également des inconvénients, notamment le fait que les microorganismes changent leurs propriétés en fonction du temps si on les garde au laboratoire.

Il importe donc très sérieusement de faire un choix judicieux de la méthode d'une part et de s'appliquer à la conservation des microorganismes d'autre part.

Dans les communications faites dans la même section, on nous cite des exemples d'utilisation de ces méthodes micro-biologiques, notamment l'emploi de la bactérie de l'acide lactique, l'emploi de l'*aspergillus Niger* pour la détermination de certains éléments qui se trouvent dans le sol.

Une parenthèse me permet de vous dire que le principe assez élégant de cette méthode consiste à préparer une solution de culture complète contenant tous les éléments nécessaires pour le développement de l'*aspergillus Niger*, excepté l'élément que l'on veut doser. Ensuite, on introduira une quantité pesée de sol qui fournira l'élément à la solution de culture et de la quantité de cet élément dépendra la croissance de la culture.

Quant au triptophane, il peut être dosé par la méthode générale du dosage des amines. La méthode est basée sur l'accroissement de microorganismes. On détermine cet accroissement soit par dosage néphélométrique, soit par dosage des produits de la réaction des microorganismes. Dans le cas particulier, il s'agit de l'utilisation de la bactérie de l'acide lactique que l'on peut doser volumétriquement.

D'autres auteurs nous signalent l'identification du cuivre, du magnésium et du molybdène dans le matériel végétal et dans le sol. Le principe est à peu près le même que celui que je viens de rappeler à propos des méthodes microbiologiques.

On utilise aussi en biologie des microméthodes chimiques. C'est ainsi que l'on nous a parlé durant ce Congrès du dosage des sucres en prenant comme facteurs les divers pouvoirs réducteurs et en procédant à des hydrolyses ménagées, faibles, moyennes et fortes. On obtient notamment, grâce à des ferments, les teneurs des sucres tels que saccharose, glucose, fructose, etc.

Le plomb dans le matériel végétal peut être dosé au moyen de la dithizone en présence d'ions cyanhydriques. S'il y a du calcium, il sera lui, masqué au moyen de citrate.

Je crois utile de vous rappeler que les méthodes physico-chimiques, telles que la spectrographie, la colorimétrie, la spectrophotométrie peuvent être utilisées directement ou combinées à d'autres méthodes dans le dosage et l'identification des traces.

Une communication faite d'ailleurs dans une autre section se rattache, me semble-t-il, exactement aux problèmes qui ont été posés à la section V; il s'agit du dosage de la choline ou plus exactement des différentes formes de cholines dans les substances animales et végétales. L'auteur, grâce à l'emploi judicieux de réactifs, peut doser la choline totale, la choline libre et la choline hydrosoluble. Enfin pour achever cette revue, je tiens à résumer l'exposé de Monsieur GABRIEL BERTRAND, fort instructif pour tous.

Dans son introduction, il rappelle les possibilités de microdosage pour de très petites quantités de substances dans les organes de plantes et d'animaux. Il montre l'intérêt d'utiliser des composés organiques pour l'identification des métaux et des métalloïdes, ce qui est d'ailleurs largement prouvé par les récentes recherches en microanalyse.

Puis il fait un exposé historique du dosage des traces de manganèse, de fluor, d'iode et d'autres éléments dans les plantes (oligo éléments).

La minéralisation joue là un rôle primordial, notamment en ce qui concerne les causes de pertes et les causes de gains que cela peut provoquer. L'auteur a fait de nombreuses recherches dans ce domaine et ses travaux sont connus.

En terminant, il fait état de l'importance des méthodes à choisir pour les différents éléments et l'utilité des méthodes physico-chimiques et spectrographiques.

Avant de conclure, je m'en voudrais de ne pas remercier notre collègue de Paris, le Professeur CLÉMENT DUVAL d'avoir bien voulu remplacer, "au pied levé", le Professeur HEYROVSKY; nous avons ainsi pu nous familiariser avec une nouvelle méthode fort ingénieuse, permettant des dosages précis, par l'étude des variations de poids des précipités, lorsqu'ils sont graduellement soumis à un chauffage automatique et contrôlé, dans un appareillage convenable dont une partie essentielle est la thermobalance.

Cette méthode, tout à fait originale, a permis déjà de nombreuses analyses et fournit un exemple nouveau des procédés automatiques.

Profitant d'un tour de faveur, le Professeur JULIARD de Bruxelles, a exposé le principe de sa nouvelle méthode de dosage par conductométrie ainsi que l'appareil utilisé. L'ingéniosité du procédé a vivement intéressé l'auditoire.

Nous voudrions ajouter à ces considérations, une note personnelle, en situant, en quelque sorte, l'ensemble des travaux dirigés vers l'automatisme et les méthodes physico-chimiques, et en regrettant peut-être que l'on n'ait pas donné une part plus grande aux méthodes purement chimiques, qui présentent souvent l'avantage d'être utilisables partout et de ne pas nécessiter l'achat d'appareils coûteux, impossibles à acquérir, soit par les petites usines, soit par les laboratoires modestes.

A notre avis, le chimiste analyste doit actuellement disposer d'une pléiade de techniques diverses, mais je ne pense pas qu'il ait le droit d'attribuer une place à part à l'une de ces techniques. Il faut que sa culture soit suffisamment étendue pour qu'il sache faire choix de la méthode appropriée, après une étude critique et que son intelligence soit assez vive pour savoir que ce n'est pas l'établissement ou la création de nouveaux domaines qui annulent, à priori, les méthodes qui, jusqu'à présent, ont rendu de grands services.

In the final session, Dr H. W. THOMPSON (Oxford) delivered a lecture on "Methods of Analysis based upon infra-red and ultra-violet measurements".

As the manuscript has not yet been sent in, this lecture could not be inserted in this issue.